

SÉRIE A, N° 2316

N° D'ORDRE :

3188

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MARC JULIA

1^{re} THÈSE. — EMPLOI DES CÉTONES β -CHLOROVINYLIQUES POUR LA
SYNTHÈSE DE QUELQUES POLYÈNES ET HÉTÉRO-
CYCLES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 7 novembre 1949 devant la Commission d'examen.

MM. VAVON..... *Président.*

PRÉVOST..... }
KASTLER..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1950

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

Nom du candidat : **JULIA.**

Prénoms : **Marc, Yves.**

Date de la soutenance : 7 novembre 1949.

Numéro d'ordre : 3188.

JULIA (Marc). — Emploi des cétones β -chlorovinylques pour la synthèse de quelques polyènes et hétérocycles. *Paris*, Masson, 1950. In-8°, 48 p.

Th. Sc. Phys. Paris, 1949. Série A, 2316, N° 3188.

JULIA (Marc). — Emploi des cétones β -chlorovinylques pour la synthèse de quelques polyènes et hétérocycles. *Paris*, Masson, 1950. In-8°, 48 p.

Th. Sc. Phys. Paris, 1949. Série A, 2316, N° 3188.

JULIA (Marc). — Emploi des cétones β -chlorovinylques pour la synthèse de quelques polyènes et hétérocycles. *Paris*, Masson, 1950. In-8°, 48 p.

Th. Sc. Phys. Paris, 1949. Série A, 2316, N° 3188.

JULIA (Marc). — Emploi des cétones β -chlorovinylques pour la synthèse de quelques polyènes et hétérocycles. *Paris*, Masson, 1950. In-8°, 48 p.

Th. Sc. Phys. Paris, 1949. Série A, 2316, N° 3188.

SÉRIE A, N° 2316

N° D'ORDRE :

3188

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MARC JULIA

1^{re} THÈSE. — EMPLOI DES CÉTONES β -CHLOROVINYLIQUES POUR LA
SYNTHÈSE DE QUELQUES POLYÈNES ET HÉTÉRO-
CYCLES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 7 novembre 1949 devant la Commission d'examen.

MM. VAVON.....	<i>Président.</i>
PRÉVOST.....	} <i>Examineurs.</i>
KASTLER.....	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1950

Doyen..... M. A. CHATELET

PROFESSEURS

G. JULIA	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	WYART.....	T Minéralogie.
A. DENJOY.....	T Théorie des fonctions, et Topologie.	TEISSIER.....	T Zoologie.
L. LUTAUD.....	T Géographie physique et Géologie dynamique.	MANGENOT.....	T Biologie végétale.
E. DARMOIS.....	T Enseignement de Physique.	P. AUGER.....	T Physique quantique et relativité.
Robert LÉVY.....	T Physiologie comparée.	MONNIER.....	Physiologie générale.
Henri VILLAT.....	T Mécanique des fluides et applications.	PIVETEAU.....	T Géologie.
Ch. JACOB.....	T Géologie.	ROCARD.....	T Physique.
P. PASCAL.....	T Chimie générale.	H. CARTAN.....	T Mathématiques générales.
Mme RAMART-LUCAS.	T Chimie organique.	SCHAEFFER.....	T Physiologie des fonctions.
F. FOCHE.....	T Mécanique physique et expérimentale.	LAFFITTE.....	T Chimie (P. C. B.).
PAUTHENIER.....	T Electrotechnique générale.	FAVARD.....	Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
DE BROGLIE.....	T Théories physiques.	COULOMB.....	T Physique du Globe.
JOB.....	T Chimie générale.	M ^{me} COUSIN.....	T Biologie animale (P.C.B.).
PRENANT.....	T Anatomie et Histologie comparées.	CHRÉTIEN.....	Chimie (P. C. B.).
COMBES.....	T Physiologie végétale.	DRACH.....	Zoologie.
GARNIER.....	T Géométrie supérieure.	KASTLER.....	Physique.
PÈRES.....	T Mécanique rationnelle.	CHATELET.....	T Arithmétique et théorie des nombres.
HACKSPILL.....	T Chimie minérale.	EPHRUSSI.....	T Génétique.
LAUGIER.....	T Physiologie générale.	WURMSER.....	T Biologie physico-chimique.
TOUSSAINT.....	T Technique aeronautique.	BAUER.....	T Chimie-physique.
M. CURIE.....	T Physique (P. C. B.).	RIVIÈRE.....	Géologie (P. C. B.).
G. RIBAUD.....	T Hautes températures.	GAUTHERET.....	Biologie Végétale (P.C.B.).
CHAZY.....	T Mécanique analytique et Mécanique céleste.	LUCAS.....	Physique.
CROZE.....	T Physique théorique et Physique céleste.	A. THOMAS.....	Evolution des êtres organisés.
DUPONT.....	T Théories chimiques.	ARNULF.....	Optique appliquée.
VALIRON.....	T Calcul différentiel et calcul intégral.	MAX MORAND.....	Physique.
BARRABÉ.....	T Géologie structurale et géologie appliquée.	SOLELLET.....	Physique.
VAVON.....	T Analyse et mesures chimiques.	FORTIER.....	Mécanique expérimentale des fluides.
G. DARMOIS.....	T Calcul des probabilités et Physique mathématique.	DANJON.....	T Astronomie.
Jacques BOURCART.	Géographie physique et Géologie dynamique.	FROMAGEOT.....	Chimie Biologique.
AUBEL.....	T Chimie biologique.	LAPORTE.....	Physique générale et Radioactivité.
M ^{me} JOLIOT-CURIE.	T Physique générale et Radio-activité.	JANET.....	Mathématiques générales.
PLANTEFOL.....	T Botanique.	PETIT.....	T Biologie maritime.
CABANNES.....	T Recherches physiques.	QUENEY.....	T Météorologie et dynamique atmosphérique.
GRASSÉ.....	T Évolution des êtres organisés.	GALLIEN.....	Biologie animale (P.C.B.).
PRÉVOST.....	T Chimie organique.	EICHHORN.....	Biologie végétale (P.C.B.).
BOULIGAND.....	T Application de l'analyse à la géométrie.	DE CUGNAC.....	Biologie végétale (P.C.B.).
CHAUDRON.....	T Chimie appliquée.	LAVAL.....	Physique (P.C.B.).
		M ^{me} CAUCHOIS.....	Chimie-Physique.
		THELLIER.....	Physique du Globe.
		AUDUBERT.....	Electrochimie.
		L'HÉRITIER.....	Génétique.
		GRIVET.....	T Radioélectricité.
		PONCIN.....	Mécanique des fluides.
		THIRY.....	T Mécanique appliquée.
		DUBREIL.....	Mathématiques générales.
		QUELET.....	Chimie (P.C.B.).

Secrétaire

R. UNIV.

CH. MONIER

BIBLIOTHEEK

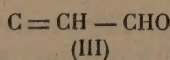
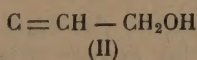
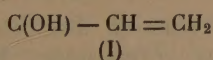
LEIDEN

ET HÉTÉROCYCLES

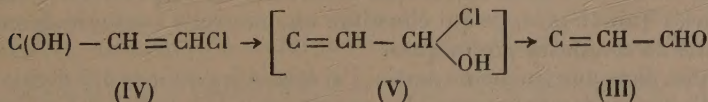
Par M. MARC JULIA

INTRODUCTION

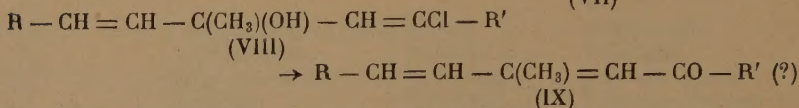
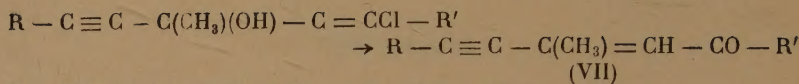
Au cours de brillantes recherches effectuées dans le domaine de la vitamine A par l'école de Sir Ian Heilbron à Londres (pour une revue d'ensemble voir (1)), Jones et Weedon (33) découvrirent une nouvelle méthode de synthèse des aldéhydes α . β -éthyléniques (III). On sait que ces derniers sont accessibles, mais difficilement, par oxydation des alcools correspondants (II) (41). Ces alcools eux-mêmes s'obtiennent souvent par isomérisation des carbinols vinyliques du type (I) (exemple classique : géraniol-linalol):



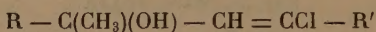
Le principe de la nouvelle méthode est de se placer dès le début au niveau d'oxydation supérieur en substituant par un chlore le carbone qui sera finalement aldéhydique. Si l'on prend un carbinol (IV) au lieu de (I), la transposition allylique donne directement l'aldéhyde (III), le composé intermédiaire étant vraisemblablement (V) :



Jones et Weedon appliquèrent leur méthode principalement à la préparation d'aldéhydes éthyléniques acétyléniques du type (VII, $R' = H$) :



Lorsqu'on utilise des composés éthyléniques acétyléniques dans des synthèses de polyènes il faut, à un moment ou à un autre, semi-hydrogéner la triple liaison en double liaison. Il était donc intéressant de voir si cette semi-hydrogénation pouvait se faire sur le carbinol chlorovinyle de départ, et surtout si le réarrangement des vinyl-chlorovinyl carbinols obtenus donnerait des dérivés carbonylés diéniques (VIII $\rightarrow$ IX ?). Ceci nous conduisit à étudier d'une façon générale les carbinols :

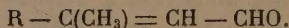


où R fut successivement un groupement acétylénique, vinylique, aliphatique saturé et aromatique, avec R' = H ou alkyle.

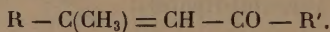
Ces carbinols sont facilement accessibles par action de dérivés organo-métalliques sur les cétones β -chloro-vinyls, elles-mêmes obtenues par une réaction de Friedel et Crafts en chimie aliphatique.

Les résultats furent les suivants :

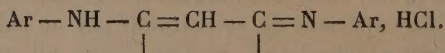
Si R' = H on obtient les aldéhydes dans tous les cas sauf si R est vinylique :



Si R' = alkyle on n'obtient les cétones correspondantes que si R est acétylénique ou aromatique :



Dans une deuxième partie, j'ai étudié la réaction des cétones β -chlorovinyls avec les amines primaires aromatiques. Il se forme des composés qui paraissent avoir la structure :



La présence de substituants sur le noyau aromatique empêche dans certains cas la formation de ces corps.

Par action de l'acide sulfurique concentré, ces corps ont été cyclisés en bases quinoléines, ce qui constitue une nouvelle synthèse de cette famille de composés organiques.

Enfin, dans une troisième partie, j'ai étudié les cétones β,β -dichlorovinyls facilement accessibles par une réaction de Friedel et Crafts sur le dichloréthylène dissymétrique. Par action des alcoolates alcalins, on obtient facilement des esters β -cétoniques dont ceci constitue une nouvelle préparation.

PREMIÈRE PARTIE

CARBINOLS β -CHLOROVINYLIQUES

A. — PRÉPARATION DE LA CHLORO-4 PENTÈNE-3 ONE-2

Par analogie avec la chloro-4 butène-3 one-2 (I) qu'on prépare par une réaction de Friedel, soit à partir du chlorure de vinyle, soit à partir de l'acétylène (2, 3, 4), j'ai préparé la chloro-4 pentène-3 one-2 (II) à partir de chloro-2 propène ou de propyne et montré l'identité des produits obtenus par l'épreuve du mélange sur les 2.4-dinitro-phénylhydrazones :



Le chloro-2 propène peut s'obtenir par élimination d'HCl sur le dichloro-1.2 propane facilement accessible. Le produit obtenu, cependant, est un mélange de chloro-1 et de chloro-2 propène duquel il est difficile d'extraire le produit désiré à l'état pur (5).

Par contre, l'action du pentachlorure de phosphore sur l'acétone (6) donne, avec un rendement à vrai dire modeste, du chloro-2 propène pur. Le propyne fut préparé par élimination de deux molécules d'acide bromhydrique dans le dibromo-1.2 propane à l'aide de potasse butylique (7). Ce procédé, par sa simplicité et son économie, m'a semblé préférable au procédé à la potasse alcoolique concentrée de Mlle Chauvelier (8). Il fallait, toutefois, que l'addition du chlorure d'acétyle sur l'un ou l'autre de ces produits se fit dans le bon sens. Or, dans le cas du chlorure de vinyle, Catch, Elliot et Jones (9) ont montré que l'addition conduisait à la β . β -dichloro cétone (III) qui perd facilement HCl pour donner la cétone (I) :



et non pas :



Dans le cas du propyne, il était à prévoir d'après la règle de Markownikoff que l'addition de chlorure d'acétyle conduirait à la cétone (II) de même que l'addition d'alcool donne (IV) et non (V) (10) :



Krapivin (11) assigne la structure (VI) au produit d'addition du chlorure d'acétyle sur le propène après perte d'HCl.

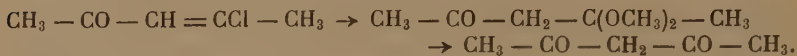


Dans le cas du chloro-2 propène, les deux influences se conjuguent pour donner, après perte d'HCl, la cétone (II).

La structure de cette cétone (II) a été confirmée par :

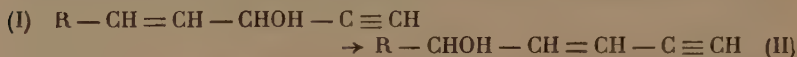
1° L'identité des produits de cyclisation des semicarbazones de (II) et de l'acétylacétone.

2° Le passage de (II) à l'acétylacétone par l'intermédiaire du monodiméthylacétal (voir II^e partie).

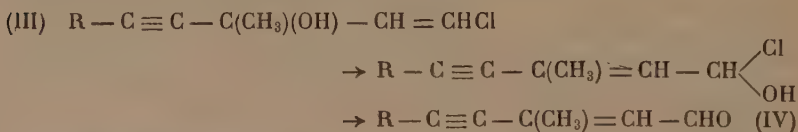


B. — CARBINOLS ACÉTYLÉNIQUES

En 1943, Jones et Mc Combie (12) découvrirent un nouveau réarrangement anionotrope. En agitant avec de l'acide sulfurique à 5 o/o le propényle éthyne carbinol (I, R = CH₃) ils obtinrent presque quantitativement le carbinol conjugué hexène-3 yne-5 ol-2 (II, R = CH₃). Dans une série de publications (12 à 25) l'école de Sir Ian Heilbron à Londres, étudia ce réarrangement sur de nombreux carbinols et glycols acétyléniques éthyliques et en montra la généralité :

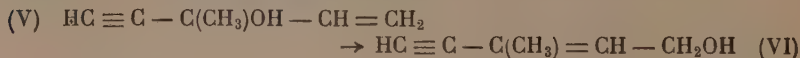


Quelques années plus tard, Jones et Weedon (33) appliquèrent ce réarrangement à des carbinols où l'atome de carbone sur lequel vient se placer le groupe oxhydre porte déjà un atome de chlore. Le composé intermédiaire, instable dans les conditions de l'expérience, perd de l'acide chlorhydrique pour donner un composé carbonyle, un aldéhyde dans les cas étudiés :

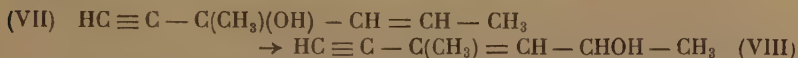


Ce réarrangement et les propriétés de l'aldéhyde (IV) ont été étudiés par Sir Ian Heilbron, Jones et Julia (34).

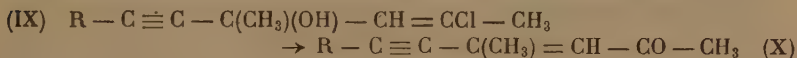
L'influence défavorable de l'atome de chlore fortement électro-négatif sur le réarrangement est moins grande qu'on ne l'aurait soupçonné. En effet, l'aldéhyde (IV, R = H) est obtenu (avec un rendement de 88 o/o) en traitant le carbinol (III, R = H) par l'acide sulfurique 2N (10 o/o en poids) 48 heures à 25° ou 4 jours à 15°. Le carbinol analogue non chloré (V) requiert, pour être isomérisé en (VI) une agitation pendant 42 heures avec le même acide sulfurique à 20° (25) :



Par contre, un radical alkyle à la place du chlore dans (III) a une influence fortement favorable puisque le carbinol (VII) est complètement isomérisé en (VIII) par agitation pendant 14 heures à 20° avec de l'acide sulfurique à 1 o/o (25) :



J'ai étudié des carbinols du type (IX). On doit s'attendre à ce que leur réarrangement soit plus facile que celui des analogues (III) :



C'est bien ce que l'expérience a montré puisque dans le cas où $\text{R} = \text{H}$ la cétone (X, $\text{R} = \text{H}$) fut obtenue avec rendement de 75 o/o en traitant le carbinol (IX, $\text{R} = \text{H}$) par l'acide sulfurique à 3 o/o pendant 10 heures à 18°. Il fallut secouer énergiquement le carbinol (IX, $\text{R} = n\text{-C}_5\text{H}_{11}$) avec l'acide sulfurique à 3 o/o pendant 20 heures à la température ordinaire à cause de son insolubilité, mais le rendement en cétone (X, $\text{R} = n\text{-C}_5\text{H}_{11}$) fut de 80 o/o.

Ces cétones peuvent être distillées sans décomposition notable sous des pressions très réduites, mais elles s'oxydent et se colorent rapidement pour donner des masses noires et visqueuses. Fraîchement distillées, elles se présentent sous l'aspect de liquides légèrement jaunes, d'indice élevé. Leurs spectres d'absorption dans l'ultra-violet sont analogues à ceux des aldéhydes (IV) de Jones et Weedon (voir tableau) confirmant ainsi leurs structures.

	$\lambda_{\text{max.}}$ m μ	$\epsilon_{\text{max.}}$	Semi-carbazone		2.4-dinitro- phényl- hydrazone	
			$\lambda_{\text{max.}}$ m μ	$\epsilon_{\text{max.}}$	$\lambda_{\text{max.}}$ m μ	$\epsilon_{\text{max.}}$
$\text{HC} \equiv \text{C} - \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH} - \text{CHO}$ (33) . . .	261,5	12 500	292	32 500	385	33 500
$\text{HC} \equiv \text{C} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CO} - \text{CH}_3$ (31) . . .	255	11 500			378	30 000
$\text{HC} \equiv \text{C} - \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH} - \text{CO} - \text{CH}_3$. . .	256	8 700			390	24 500
$n\text{C}_4\text{H}_9 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH} - \text{CHO}$ (33) . . .	270	14 000	295	35 000		
	276	14 000	306	31 000	390	32 000
$n\text{C}_5\text{H}_{11} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH} - \text{CO} - \text{CH}_3$	269	9 500	289	37 000	394	29 000
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH} - \text{CHO}$. . .					260	12 500
					302	10 500
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH} - \text{CO} - \text{CH}_3$. . .					390	30 000
$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH} = \text{CH} - \text{CHO}$ (26)					392	21 000
					392	42 000

Pour une revue générale des spectres ultraviolets des 2.4-dinitrophénylhydrazones voir (27).

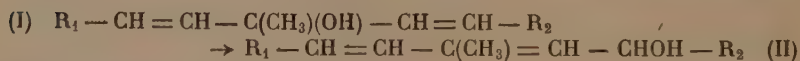
Elles donnent facilement des dérivés cristallisés de la fonction cétone qui présentent, eux aussi, une forte absorption dans l'ultra-violet.

A ce propos, mentionnons que les 2.4-dinitrophénylhydrazones peuvent être obtenues directement à partir des carbinols de départ. Lorsqu'on dissout un de ces carbinols dans le réactif 2.4-dinitrophénylhydrazine fortement acide (voir au début de la partie expérimentale la préparation de ce réactif), on constate, au bout de quelques instants, la séparation du dérivé de la cétone. Un léger chauffage accélère encore la réaction.

Le réactif semicarbazide, par contre (voir partie expérimentale), n'étant pas acide, ne donne pas de dérivé à partir des carbinols (IX). Cette méthode permet donc de préparer, avec des rendements raisonnables, des cétones éthyléniques-acétyléniques telles que (X). Jusqu'alors le meilleur moyen de préparer celles-ci était de condenser l'acétylène avec des cétones $\alpha.\beta$ -éthyléniques, de réarranger le carbinol obtenu et d'oxyder le carbinol conjugué par l'acide chromique dans l'acétone (31). Le rendement de la première opération est cependant quelquefois médiocre : pour l'éthylidène acétone qui conduirait finalement à (X, R = H). Cymerman, Heilbron et Jones (25) indiquent 38 o/o. Signalons, toutefois, que tout récemment Oroshnik et Mebane (28) obtinrent de très bons rendements en utilisant les acétylures de lithium ou de calcium. L'oxydation de $\text{HC} \equiv \text{C} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CHOH} - \text{CH}_3$ par exemple, en cétone, se fait avec un rendement de 50 o/o (31).

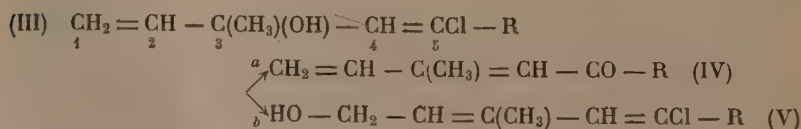
C. — CARBINOLS VINyliques

Les carbinols divinyliques du type (I) facilement accessibles par



semihydrogénation de la triple liaison dans un carbinol acétylénique-éthylénique, se réarrangent sous l'influence des acides dilués encore plus facilement que les carbinols acétyléniques éthyléniques de départ, ce qui s'explique par la grande contribution en électrons qu'apporte au système une double liaison (23). On obtient des carbinols diéniques du type (II).

Il semblait intéressant d'étudier ce qui se passerait si, dans un tel carbinol divinylique, un des carbones en β de la fonction alcool portait un atome de chlore comme dans le composé (III) :



Ces carbinols furent préparés par semihydrogénation de la triple liaison dans les carbinols acétyléniques précédents. Le groupement chloro-vinyle n'est pas altéré dans l'opération.

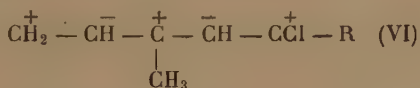
Formellement, le réarrangement anionotrope d'un tel carbinol est possible de deux façons :

a) L'hydroxyle migre sur le carbone C_5 qui porte déjà le chlore et, d'une façon analogue à ce qui se passait précédemment, on obtient un composé carbonylé ne contenant plus de chlore et présentant deux doubles liaisons conjuguées avec le carbonyle (IV).

b) L'hydroxyle migre sur le carbone C_1 et on obtient un alcool primaire avec deux doubles liaisons conjuguées, contenant toujours l'atome de chlore (V).

Si l'on considère ce qui se passe pendant le réarrangement, il faut d'abord admettre qu'un anion OH (—) se sépare du reste de la molécule laissant une charge positive sur le carbone C_3 . Cette charge se répartit alors sur tout le système des cinq atomes de carbone, inégalement d'ailleurs.

On peut représenter ceci dans le symbolisme des ions multipolaires (35) en admettant qu'il se forme l'ion (VI) :



Il faut cependant admettre, ce qui paraît raisonnable, que les signes (+) et (—), dans la mesure où ils représentent des charges, représentent des charges inégales. L'anion OH (—) revenant dans le système pour redonner un composé électriquement neutre pourra alors choisir entre trois positions. S'il revient sur C_3 on retrouvera le produit de départ, s'il vient sur C_5 on aura la cétone (IV) et s'il vient sur C_1 on aura le carbinol (V). On peut, dès maintenant, prévoir que la présence sur C_5 de l'atome de chlore qui attire fortement les électrons et a un empêchement stérique notable ne favorisera pas la fixation de l'ion oxhydrile sur cet atome de carbone. Par contre, une fois que l'oxhydrile sera sur C_5 (s'il y vient jamais) le départ irréversible d'une molécule d'HCl exclura tout réarrangement ultérieur. De plus, dans le cas où $\text{R} = \text{CH}_3$ il faut tenir compte de l'influence nettement favorable du groupe méthyle en bout de chaîne (voir plus haut).

Pratiquement, pour les deux carbinols étudiés (III, $\text{R} = \text{H}$ et $\text{R} = \text{CH}_3$) dans les conditions habituelles du réarrangement (agitation avec de l'acide sulfurique dilué à la température ordinaire), j'ai constaté la formation des alcools primaires (V), liquides facilement oxydables dont la structure a été confirmée par :

1° leurs points d'ébullition plus élevés que ceux des carbinols de départ (III) ;

2° leurs indices de réfraction nettement plus élevés à cause de la conjugaison;

3° la présence de chlore;

4° leurs spectres d'absorption ultra violets dont les caractéristiques ainsi que celles des produits de comparaison sont données dans le tableau ci-dessous;

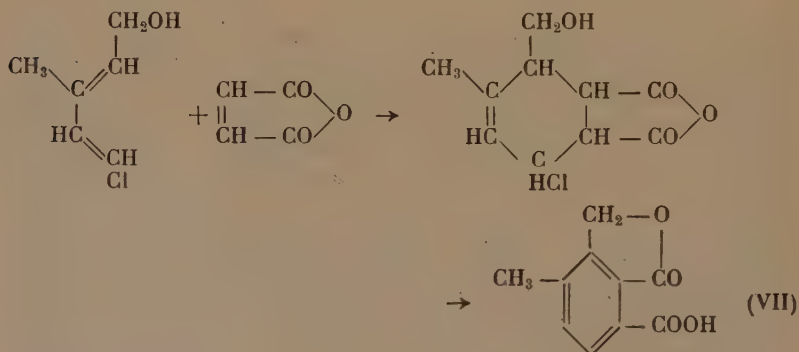
5° l'impossibilité constatée d'obtenir des dérivés d'une fonction carbonyle (semi-carbazone, 2.4-dinitrophénylhydrazone);

6° l'obtention facile de dérivés de la fonction alcool primaire : 3.5-dinitrobenzoate cristallisé qui présente le même maximum d'absorption dans l'ultra-violet que le carbinol dont il provient :

	$\lambda_{\max}$ μ	$\epsilon_{\max}$
$\text{CH}_2\text{OH} - \text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH} = \text{CHCl}$. . .	237	14 000 (1)
3.5-dinitrobenzoate	236	45 500
$\text{CH}_2\text{OH} - \text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH} = \text{CCl} - \text{CH}_3$. . .	230	31 000
$\text{CH}_2\text{OH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ (23) . . .	223	25 000
$\text{CH}_2\text{OH} - \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ (23, 30).	228,5	25 500
$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CHO}$ (29) . . .	270	26 500

7° les analyses des carbinols ou de leurs dérivés cristallisés;

8° dans le cas de (V, R=H) l'obtention d'un dérivé d'addition avec l'anhydride maléique :

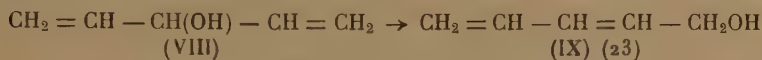


Les propriétés du produit obtenu s'accordent bien avec la structure (VII) : analyse, absence de chlore, absence d'absorption dans l'ultra-violet, solubilité dans les alcalis dilués froids. Il est raisonnable d'admettre que le produit d'addition primaire perd de l'acide chlorhydrique et s'aromatise dans les conditions de la réaction. La

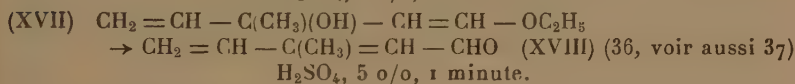
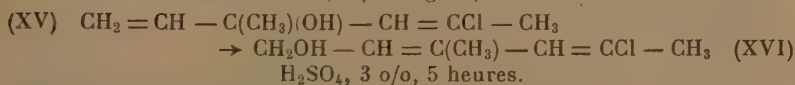
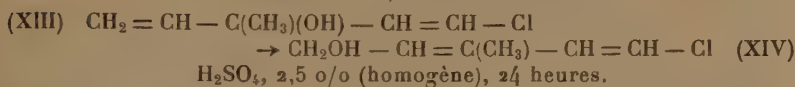
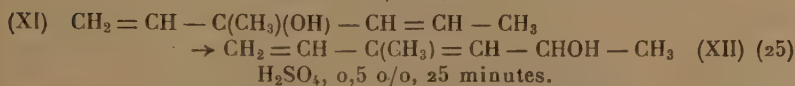
(1) Ce produit s'altère rapidement, ce qui explique peut-être la faible valeur de ϵ .

formation du cycle lactonique a déjà été observée sur des composés analogues (23).

On a rassemblé, ci-dessous, les résultats relatifs à un certain nombre de carbinols divinyliques :



H_2SO_4 , 1 o/o, 24 heures.



La comparaison des comportements des carbinols (VIII) (XI) et (XIII) montre nettement l'influence favorable de l'alkyle et celle défavorable du chlore dans de tels réarrangements.

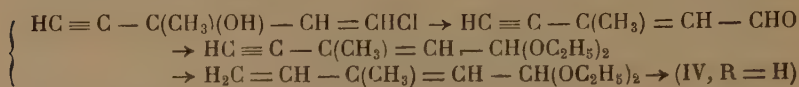
Lorsque l'oxhydrile peut, pour ainsi dire, choisir entre un groupe vinyli et un groupe propényle (carbinol XI) il va du côté du propényle. Par contre, lorsque le choix se présente entre un vinyli et un β -chlorovinyli (carbinol XIII) le réarrangement se fait du côté du vinyli et d'ailleurs plus difficilement. Dans le cas du carbinol (XV) les deux influences se superposent et celle du chlore est prépondérante.

Il est intéressant de rapprocher également le carbinol (XVII) qui donne très facilement l'aldéhyde (XVIII). Mais l'analogie est peut-être purement formelle car le passage de (XVII) à (XVIII) n'est peut-être pas, à proprement parler, un réarrangement mais une hydrolyse de la fonction éther vinylique suivie d'une déshydratation, le composé intermédiaire étant (XIX) :



Par analogie avec ce qui a été signalé plus haut à propos de l'obtention directe de dérivés du carbonyle à partir des carbinols acétyléniques chlorovinyliés, il était intéressant d'examiner le comportement des carbinols (III) en présence du sulfate de 2.4-dinitrophénylhydrazine. Lorsqu'on dissout l'un de ces carbinols (III, $\text{R} = \text{H}$ ou $\text{R} = \text{CH}_3$) dans ce réactif, on constate bientôt l'apparition d'une coloration rouge foncé et la séparation d'un produit cristallisé pourpre.

Les analyses et les propriétés de ces composés indiquent qu'il s'agit des 2.4-dinitrophénylhydrazones de (IV, R=H et R=CH₃). Les spectres d'absorption ultra-violetes de ces dérivés présentent un maximum très intense vers 390 mμ, ce qui correspond à un carbonyle et deux doubles liaisons conjuguées (voir tableau p. 5). Dans le cas de (IV, R=H) l'identification directe fut d'ailleurs possible. En effet, cet aldéhyde a été préparé par Sir Ian Heilbron, Jones et Julia (34), par la suite de réactions suivante :



La comparaison des 2.4-dinitrophénylhydrazones et l'épreuve du mélange montrèrent l'identité de ces composés.

Théoriquement, il apparaît donc possible de passer des carbinols (III) aux composés carbonylés (IV) puisqu'on peut, dans certaines conditions, régénérer ceux-ci à partir de leurs 2.4-dinitrophénylhydrazones (38). Pratiquement, toutefois, cette méthode n'est pas très commode.

La formation de dérivés de (IV) à partir des carbinols (III) est assez curieuse. Il faut bien admettre que l'oxhydrile a, cette fois, migré sur le carbone (5). Les conditions de l'expérience étaient : solution homogène du carbinol (III) dans le méthanol avec du sulfate de 2.4-dinitrophénylhydrazine et de l'acide sulfurique concentré en excès. Or, Sir Ian Heilbron, Jones et Weedon (22) ont constaté que les carbinols éthyléniques acétyléniques, traités par l'acide sulfurique concentré en solution alcoolique donnent les éthers des éthylnylvinylcarbinols conjugués :



Sir Ian Heilbron, Jones, Mc Combie et Weedon (24) ont observé le même phénomène dans le cas du propénylvinylcarbinol. D'autre part, le groupe méthoxyle ne se comporte pas toujours comme le groupe oxhydrile dans les réarrangements anionotropiques (39).

Pour déterminer dans quelle mesure la base organique était responsable du phénomène observé le carbinol fut traité dans des conditions analogues par une solution méthanolique d'acide sulfurique concentré.

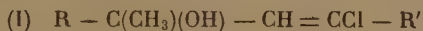
Le produit obtenu en petite quantité ne donna pas de dérivés du carbonyle ni d'une fonction alcool. Son spectre ultra-violet présente un maximum à 240 mμ; ε = 9 000, ce qui paraît justifier l'attribution de la structure :



Il faut donc admettre que la 2.4-dinitrophénylhydrazine joue un rôle essentiel et qu'il se produit une véritable réaction.

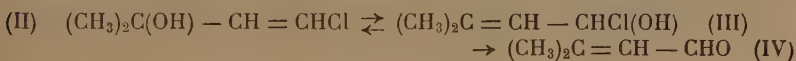
D. — CARBINOLS ALKYLÉS OU ARYLÉS

Après avoir étudié le réarrangement anionotropique du système (I) dans les cas où R est un groupement acétylénique ou éthylénique, il



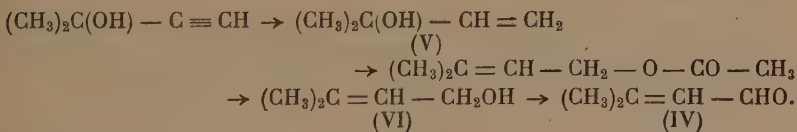
était intéressant, pour compléter la série, d'étudier les cas où R est un alkyle ou un aryle.

Jones et Weedon (33) étudièrent le cas du diméthyl β chlorovinyl-carbinol (II) pour voir si l'élimination irréversible d'acide chlorhydrique dans le produit d'isomérisation (III) ne permettrait pas de



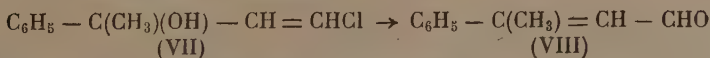
transformer complètement ce carbinol (II) en aldéhyde $\alpha.\beta$ -éthylénique. En le traitant par l'acide sulfurique à 10 o/o à la température ordinaire, ils obtinrent un produit brut à partir duquel ils isolèrent la semi-carbazone et la 2.4-dinitrophénylhydrazone de l'aldéhyde β -méthylcrotonique (Rendement 30 o/o calculé sur les dérivés).

Avec l'accord du Professeur Jones de Manchester que je tiens à remercier ici, j'ai repris cette expérience et isolé l'aldéhyde β -méthylcrotonique avec un rendement de 70 o/o. J'ai également préparé cet aldéhyde d'après le schéma suivant :



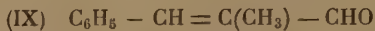
La semi-hydrogénation du méthylbutynol au moyen de palladium sur carbonate de calcium donne le diméthylvinylcarbinol (V) que l'on isomérisé en carbinol (VI) par l'intermédiaire de l'acétate (40). L'oxydation chromique d'après Delaby (41) donne l'aldéhyde (IV) dont les dérivés furent trouvés identiques à ceux de l'aldéhyde obtenu plus haut. La première méthode apparaît, incomparablement, plus simple et donne de meilleurs rendements.

J'ai également appliqué cette méthode au cas où R est un radical phényle. Le carbinol (VII) fut obtenu facilement par action du bromure de phénylmagnésium sur la méthyl β -chlorovinylcétone. Il est

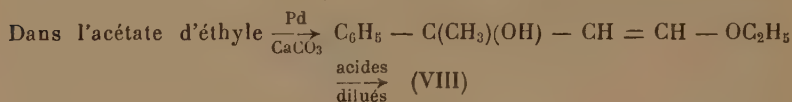
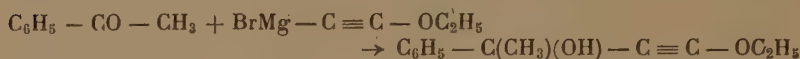


d'ailleurs remarquablement instable et noircit en perdant de l'eau en 24 heures à la température ordinaire. Il fut réarrangé en solution

homogène hydroalcoolique par l'acide sulfurique, et l'aldéhyde β -méthyl cinnamique (VIII) fut obtenu avec un rendement d'environ 50 o/o. Alors que l'isomère α (IX) a été préparé depuis longtemps,

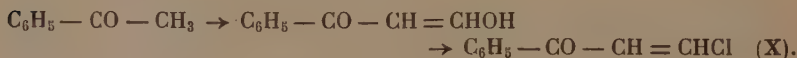


par action du benzaldéhyde sur l'aldéhyde propionique, l'aldéhyde β -méthyl cinnamique n'a été préparé que récemment par Arens et Van Dorp (37) par leur élégante méthode à l'éthoxyacétylène schématisée comme suit :

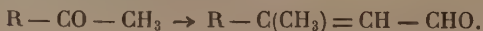


Les deux méthodes donnent un produit dont la semi-carbazone fond à 207°-208°. Comme l'éthoxy-acétylène n'est pas très facile à préparer (42) la méthode à la chlorovinylcétone paraît, dans ce cas, préférable. Mentionnons qu'ici encore, l'action du sulfate de 2.4-dinitrophénylhydrazine sur les carbinols (II) et (VII) donne en quelques instants les dérivés des aldéhydes (IV) et (VIII). Le dérivé de l'aldéhyde (VIII) présente un maximum d'absorption très intense à 392 m μ ($\epsilon = 37.000$), qui correspond bien au dérivé d'un carbonyle conjugué avec un reste styryle.

Le même carbinol (VII) fut également préparé par une voie légèrement différente. Panizzi (43) a récemment montré qu'on peut obtenir des chlorovinylcétone par action du chlorure de thionyle sur les hydroxyméthylénécétone. Il prépara ainsi la phényl β -chlorovinyle cétone (X) à partir de l'acétophénone :



En faisant agir le bromure de méthylmagnésium sur la cétone (X) on obtient le carbinol (VII) qui fut également transformé en aldéhyde β -méthylcinnamique. Cette méthode est, dans ce cas particulier, équivalente à la méthode de l'éthoxyacétylène pour passer de la cétone à l'aldéhyde suivants :



Les carbinols (I) où R' est un méthyle furent également étudiés et se comportèrent d'une façon quelque peu différente. Si la nature tertiaire du carbinol (V) accroît considérablement la mobilité du système en favorisant la formation de l'alcool primaire (VI) on doit s'attendre

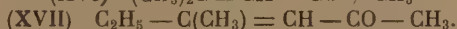
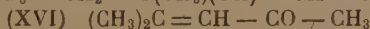
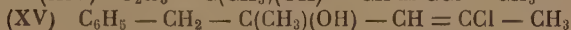
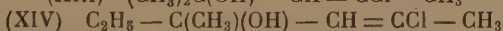
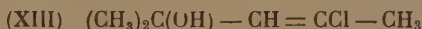
à ce que la substitution d'un atome d'hydrogène par un alkyle sur le troisième carbone du triplet allylique agisse en sens inverse :



En extrapolant au cas d'une double substitution à chaque extrémité du système on voit, en effet, que le carbinol (XI) n'aurait aucune

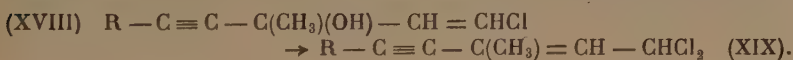


raison de se réarranger en (XII) puisque (XI) et (XII) sont identiques. De plus, la substitution diminue considérablement la solubilité dans l'acide sulfurique dilué, ce qui ne favorise pas le réarrangement. Le départ irréversible d'HCl permettrait toutefois d'espérer la formation de cétones α,β -éthyléniques. J'ai donc étudié les carbinols (XIII, XIV et XV) dans les mêmes conditions que précédemment. Dans aucun

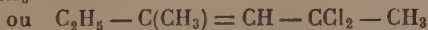


de ces cas, je n'ai pu isoler de dérivé carbonylé. En augmentant la concentration de l'acide minéral ou en chauffant, j'ai seulement diminué la quantité de carbinol récupéré.

On sait que la substitution du groupe oxyhydrile par un halogène augmente la mobilité du système (44, 45). Jones et Weedon (33) ont obtenu ainsi, à partir de (XVIII) des dérivés dichlorés tels que (XIX) :



J'ai donc, comme ces auteurs, agité le carbinol (XIV) avec de l'acide chlorhydrique concentré mais, en isolant le produit de la réaction, je n'ai obtenu qu'un liquide d'indice élevé noircissant à l'air en quelques minutes dont l'analyse correspond à peu près à un hydrocarbure chloré diéthylénique qui se serait formé par perte d'HCl à partir du dérivé dichloré intermédiaire de structure

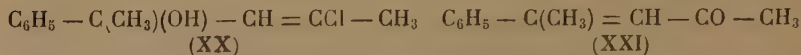


L'action de l'acide sulfurique concentré dans le méthanol ne donna plus de produit cétonique.

Par contre, lorsqu'on dissout un des carbinols précédents (XIII) ou (XIV) dans la solution acide de sulfate de 2.4-dinitrophénylhydrazine on obtient, presque immédiatement, le dérivé de la cétone correspondante (XVI) ou (XVII). Le carbinol (XV) donne seulement une huile

rouge foncé. Ici encore, la présence de 2.4-dinitrophénylhydrazine est déterminante.

Finalement, le carbinol (XX) fut préparé pour voir si le groupe



phényle aurait une influence plus favorable sur le réarrangement. Ce carbinol, très instable comme son homologue inférieur (VII), fut traité par l'acide sulfurique dilué en solution homogène hydroalcoolique, donna facilement la β -méthylbenzalacétone (XXI) d'odeur agréable. Ce corps avait été récemment préparé par Lee Irvin Smith et Howard (46) en pyrolysant le composé d'addition du diazométhane sur la benzalacétone. Les structures de ces produits ont été confirmées par l'examen spectrographique des dérivés cristallisés (semi-carbazone et 2.4-dinitrophénylhydrazone).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Le réactif 2.4-dinitrophénylhydrazine s'obtient en ajoutant goutte à goutte de l'acide sulfurique concentré à une suspension de la base dans le méthanol. Pour préparer le réactif semicarbazide on prépare des solutions bouillantes de chlorhydrate de semicarbazide dans son poids d'eau, et d'acétate de potassium anhydre dans quatre fois son poids de méthanol. On mélange les solutions bouillantes et essore après refroidissement à 0° le chlorure de potassium qui s'est séparé.

A. — CHLORO-4 BUTÈNE-3 ONE-2 (MÉTHYL β -CHLOROVINYL CÉTONE). $\text{C}_4\text{H}_5\text{OCl}$



Dans un ballon à trois tubulures muni d'un bon agitateur à joint de mercure, d'un tube d'injection de gaz arrivant presque au fond du ballon et d'un tube de sortie des gaz communiquant avec une bonne hotte, on place 117 g. de chlorure d'acétyle. On refroidit alors dans l'eau glacée et ajoute lentement en agitant bien 134 g. de chlorure d'aluminium anhydre finement pulvérisé. A la fin de l'addition, le ballon contient une pâte très épaisse jaunâtre. On remplace alors le bain de glace par un bain d'eau à la température ordinaire qu'on renouvellera de temps en temps, car la réaction est exothermique. On injecte alors de l'acétylène provenant d'un cylindre, purifié par bar-

botage à travers une solution acide de sulfate de cuivre et un mélange sulfochromique et séché. Le débit de gaz doit être assez rapide — environ 1/2 litre à la minute. Le mélange réactionnel s'homogénéise peu à peu pour donner une masse jaune brunâtre qui deviendra très visqueuse et presque noire vers la fin de la réaction. Après 5 ou 6 heures, on fait tomber le contenu du ballon peu à peu sur de la glace pilée en agitant bien car la réaction est violente. Il faut opérer sous une bonne hotte car les vapeurs qui se dégagent sont extrêmement lacrymogènes et provoquent très vite de graves conjonctivites. Ces accidents sont probablement dus à des impuretés car la cétone distillée est beaucoup moins agressive. Quand tout est hydrolysé, on recueille la chlorobuténone qui s'est séparée sous forme d'une huile lourde brunâtre et extrait soigneusement la couche aqueuse à l'éther. Les fractions organiques sont réunies, lavées plusieurs fois avec un peu d'eau, et séchées sur sulfate de soude à 0° en présence d'hydroquinone et d'oxyde de magnésium. Après évaporation du solvant, sous pression réduite pour terminer, on rectifie le liquide résiduel et recueille la chlorobuténone à 40° sous 18 mm. Il n'y a presque pas de résidu. Rendement : 70 g. d'un liquide incolore, $n_D^{20} = 1,465$, qui cristallise quand on le refroidit dans la glace et fond au-dessous de la température ordinaire. Cornillot et Alquier (3) donnent Eb : 40° sous 20 mm.

Chloro-2 propène. C_3H_5Cl (6). — On fait tomber lentement de l'acétone (58 g.) sur du pentachlorure de phosphore pulvérisé (210 g.) placé dans un ballon à distiller dont le tube latéral est relié à un autre ballon refroidi dans la glace. La réaction est très vive et du gaz chlorhydrique est abondamment dégagé. On recueille le chloropropène qu'on lave avec un peu d'eau glacée, sèche sur chlorure de calcium et distille. Rendement environ 20 g. d'un liquide incolore assez lourd. Eb : 23°.

Chloro-4 pentène-3 one-2 à partir de chloro-2 propène. C_5H_7OCl :



On opère comme pour la préparation de la méthyl β -chlorovinyl cétone avec du chlorure d'acétyle (60 g.) du chlorure d'aluminium (70 g.) et on ajoute goutte à goutte le chloro-2 propène (35 g.). On extrait la dichlorocétone intermédiaire au chloroforme et élimine HCl par entraînement à la vapeur d'eau. On extrait la cétone du distillat avec du chloroforme, sèche les extraits chloroformés sur sulfate de soude à 0° et distille soigneusement après évaporation du solvant. Dans une autre opération, on a extrait la dichlorocétone à l'éther et distillé directement. On obtient ainsi 28 g. de chloropenténone brute. Eb : 42° sous 11 mm.; $n_D^{20} = 1,4641$.

La cétone se colore rapidement même à 0° en présence de traces d'hydroquinone et d'oxyde de magnésium.

Maximum d'absorption à 245 m μ ; $\epsilon = 2\,750$. La position de ce maximum correspond bien à une cétone $\alpha.\beta$ -éthylénique, mais la faible valeur de ϵ montre qu'il y a eu déjà altération considérable.

La semicarbazone fut obtenue facilement et recristallisée dans l'alcool en fines aiguilles brillantes incolores F : 163-165°.

Anal. : Tr. o/o : N, 23,7. — *Calc.* pour $C_6H_{10}ON_3Cl$: N, 24,0.

Maximum d'absorption à 267 m μ ; $\epsilon = 19\,000$.

La distance entre les maxima de ce dérivé et de la cétone est caractéristique des cétones $\alpha.\beta$ -éthyléniques (29), ce qui montre que ce produit est le dérivé normal. Dans une opération, on obtint directement le pyrazol F : 107°-108° qu'on obtient aussi à partir de l'acétyl-acétone (voir plus bas p. 36).

La 2.4-dinitrophénylhydrazone fut recristallisée dans le benzène : aiguilles rouge orangé F : 175°.

Anal. : Tr. o/o , N, 18,6 ; 18,5. — *Calc.* pour $C_{11}H_{11}O_4N_4Cl$: N, 18,75.

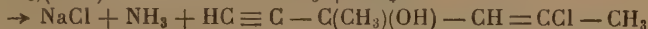
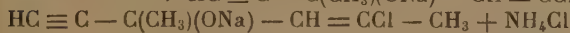
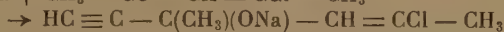
Maximum d'absorption à 379 m μ ; $\epsilon = 24\,500$.

Chloro-4 pentène-3 one-2 à partir de propyne. — Dans une chaudière en cuivre on chauffe à reflux sous un long réfrigérant de Vigreux une solution de 300 g. de potasse dans 600 g. d'alcool *n*-butylique. On laisse alors tomber lentement, dans le mélange maintenu en bonne ébullition, 300 g. de dibromo-1.2 propane. Le propyne qui s'échappe en haut du réfrigérant est séché par barbotage dans l'acide sulfurique concentré qui fixe également les traces d'alcool butylique entraîné, et injecté dans une suspension de chlorure d'aluminium pulvérisé (110 g.) dans du chlorure d'acétyle (100 g.) refroidie par un bain d'eau et agitée mécaniquement. La préparation est analogue à celle de la chlorobuténone.

On distille la cétone sous pression réduite : rendement : 58 g. d'un liquide incolore, d'odeur un peu piquante mais rappelant celle de l'acétylacétone. (Il reste dans le ballon un peu de goudron noir). Eb : 38°-40° sous 11 mm. ; $n_D^{17} = 1,4690$.

Cette cétone peut être conservée quelques jours à 0° en présence d'une trace d'hydroquinone. Elle se colore cependant assez vite. Nous n'avons pas observé la cristallisation comme dans le cas de la chloro-4 butène-3 one-2.

2.4-dinitrophénylhydrazone : aiguilles rouges (cristallisées dans le benzène) F : 175° ; pas de dépression par mélange avec le dérivé préparé plus haut.

B. — CHLORO-5 MÉTHYL-3 HEXÈNE-4 YNE-1 OL-3. C_7H_9OCl 

On utilise l'acétylure de sodium préparé par la méthode de Vaughn, Vogt et Nieuwland (47).

Dans un ballon de 3 l. à 3 tubulures efficacement refroidi dans un bain d'alcool récupéré — neige carbonique (1) — on agite mécaniquement 1 l. d'ammoniac liquide. On ajoute 2 g. de nitrate ferrique pulvérisé et séché. Au bout d'un instant, la solution a pris une couleur brun clair. On ajoute alors 5 g. de sodium coupé en petits morceaux et débarrassé de la couche d'hydroxyde et attend jusqu'à ce que la réaction ait démarré, ce que l'on reconnaît à ce que :

a) le dégagement d'hydrogène projette dans la partie supérieure du ballon de petites gouttelettes qui y laissent des taches miroitantes ;

b) la solution vire du bleu foncé au noir ;

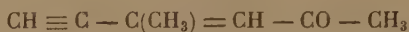
c) les gaz qui s'échappent du ballon font sur la main une impression de froid à cause de la forte chaleur spécifique de l'hydrogène alors que l'ammoniac donne une impression de chaud. On ajoute alors aussi rapidement que la violence de la réaction le permet 30 g. de sodium en morceaux. Quand tout le sodium a réagi (1/4 d'heure à 1/2 heure après le début de l'addition) le liquide est noir et limpide. Si l'on continue alors à agiter, on voit bientôt apparaître dans le liquide noir une suspension d'un solide blanc qui est l'amidure de sodium. Il est cependant préférable de faire réagir aussitôt l'acétylène sur la solution homogène très réactive. On envoie alors dans la solution un vif courant d'acétylène (3 l. par minute) mêlé d'un peu d'azote. Les gaz proviennent de cylindres du commerce et sont séchés par barbotage à travers de l'acide sulfurique concentré ce qui permet, en même temps, d'apprécier les débits. Le contenu du ballon devient assez rapidement gris clair, puis redevient peu à peu (1/2 heure environ) noir. On a une solution d'acétylure de sodium. On ajoute alors très lentement, une solution de chloropenténone (60 g.) dans deux fois son volume d'éther sec (l'addition dure environ 4 heures). Après encore 1 heure d'agitation, on ajoute avec précaution 80 g. de chlorure d'ammonium pulvérisé pour décomposer le complexe sodé ; on agite encore 1 heure et laisse l'ammoniac s'évaporer dans un lent courant

(1) Il faut environ 10 à 12 kg. de neige carbonique pour une telle opération.

d'azote. Le lendemain, on épuise à l'éther le solide résiduel, le dissout ensuite dans l'eau, filtre les goudrons et extrait la solution à l'éther. Les solutions étherées sont réunies, lavées à l'eau, séchées sur sulfate de soude et évaporées. On distille rapidement pour séparer le carbinol de produits résineux bruns et le rectifie ensuite sous un bon vide. On obtient ainsi 25 g. d'un liquide incolore à odeur forte, pas désagréable. Eb : 40° sous 0,8 mm. ; $n_D^{20} = 1,4840$; $n_D^{16} = 1,4860$.

Anal. : Tr. o/o : C, 58,45 ; H, 6,65. — Calc. pour C_7H_9OCl : C, 58,15 ; H, 6,25.

Méthyl-3 hexène-3 yne-1 one-5. C_7H_8O :



On ajoute 5 g. de chloro-5 méthyl-3 hexène-4 yne-1 ol-3 à 300 cm³ d'acide sulfurique à 3 o/o (en poids) et abandonne le mélange à la température ordinaire (environ 18°) dans l'obscurité en présence d'un peu d'hydroquinone et sous une atmosphère d'azote. Au bout de quelque temps, on constate la dissolution puis, après quelques heures, la solution jaunit fortement et se trouble. Vers la fin de l'opération, et surtout si l'on attend plus longtemps, on constate la séparation d'une certaine quantité d'une résine brunâtre qui est d'ailleurs soluble dans l'éther. Après 10 heures, on extrait à l'éther le produit organique, lave la solution étherée à l'eau, et sèche sur sulfate de soude. Après évaporation de l'éther, la rectification du résidu donne la méthyl-3 hexène-3 yne-1 one-5 (2,7 g.) (75 o/o) : liquide très légèrement jaune brunissant rapidement à l'air et à la lumière. Eb : 48°-50° sous 3,7 mm. ; $n_D^{18} = 1,4920$. Maximum d'absorption à 256 m μ ; $\epsilon = 8700$.

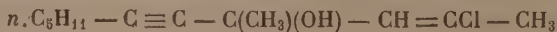
La 2.4-dinitrophénylhydrazone, obtenue facilement, fut recristallisée dans l'acétate d'éthyle : cristaux rouges, F : 165° (noircit déjà vers 150°). Le même dérivé fut obtenu par action du sulfate de 2.4-dinitrophénylhydrazine sur le carbinol lui-même :

Anal. : Tr. o/o : N, 19,3. — Calc. pour $C_{13}H_{12}O_4N_4$: N, 19,45.

Maximum d'absorption à 390 m μ ; $\epsilon = 24500$.

Avec l'acétate de semicarbazide, la réaction est complexe. Il se forme lentement un produit solide blanc, peu soluble même à chaud dans les solvants, sauf dans l'eau, fondant vers 265°. Bowden, Heilbron, Jones et Weedon (31) ont fait remarquer les réactions anormales des cétones acétyléniques avec ce réactif. Le produit obtenu est un mélange de semicarbazido-semicarbazone et de produits de cyclisation.

Chloro-2 méthyl-4 undécène-2 yne-5 ol-4. $C_{12}H_{19}OCl$:



On prépare une solution de bromure d'éthylmagnésium à partir de 9 g. de magnésium et 41 g. de bromure d'éthyle dans l'éther (200 cm³). On ajoute alors lentement une solution de 36 g. d'heptyce-1 dans 100 cm³ d'éther sec en agitant vivement à 0°. On fait bouillir 2 h. 1/2 à reflux pour compléter la formation du magnésien acétylénique. L'éthane se dégage. On refroidit alors dans la glace et ajoute lentement, en agitant bien, une solution de chloropenténone (40 g.) dans l'éther sec (100 cm³). Le complexe magnésien se sépare sous la forme d'une poudre jaunâtre. Après encore 1 heure d'agitation à la température ordinaire, on refroidit de nouveau à 0° et décompose le complexe en ajoutant lentement une solution aqueuse saturée glacée de chlorure d'ammonium. On sépare la couche éthérée, extrait à l'éther la couche aqueuse, lave les solutions éthérées à l'eau, les sèche sur sulfate de soude et évapore le solvant. En distillant le résidu dans un bon vide, tout passe vers 80°-100° sous 0,2 mm. On rectifie alors pour obtenir le chloro 2 méthyl-4 undécène-2 yne-5 ol-4 pur (43,5 g.), liquide incolore ou très légèrement jaune. Eb : 82° sous 0,19 mm.; 88° sous 0,3 mm.; $n_D^{17} = 1,4843$.

Anal. : Tr. o/o : C, 66,6; H, 9,0; Cl, 15,6. — Calc. pour C₁₂H₁₉OCl : C, 67,15; H, 8,9; Cl, 16,5.

M. Sabetay a bien voulu examiner ce composé du point de vue olfactif et décrit son odeur comme « forte, véreuse, écœurante, verte et fruitée à la fois ».

Méthyl-4 undécène-3 yne-5 one-2. C₁₂H₁₈O :



On agite énergiquement sur la machine à secouer à la température ordinaire dans une atmosphère d'azote en présence d'une trace d'hydroquinone, 4 g. de chloro-2 méthyl-4 undécène-2 yne-5 ol-4 avec 350 cm³ d'acide sulfurique à 3 o/o (en poids) pendant 20 heures. On extrait ensuite à l'éther le produit organique, lave la solution éthérée à l'eau, sèche et évapore le solvant. La distillation sous pression réduite du résidu donne la méthyl-4 undécène-3 yne-5 one-2 (2,7 g.) (80 o/o); liquide jaune, noircissant rapidement : Eb : 100°-102° sous 2,8 mm.; $n_D^{19} = 1,4935$. Maximum d'absorption à 269 m μ ; $\epsilon = 9500$.

La semicarbazone fut obtenue facilement en traitant la cétone par l'acétate de semicarbazide dans le méthanol à 80 o/o et fut recristallisée dans l'alcool aqueux. Elle se présente sous forme de brillantes aiguilles incolores F : 102°.

Anal. : Tr. o/o : C, 66,35; 66,20; H, 9,2; 9,1; N, 17,3; 17,3. — Calc. pour C₁₃H₂₁ON₃ : C, 66,35; H, 9,0; N, 17,85.

Maximum d'absorption à 289 m μ ; $\epsilon = 37000$.

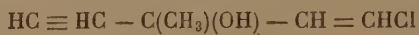
La 2.4-dinitrophénylhydrazone fut recristallisée dans le mélange acétate d'éthyle-méthanol : aiguilles rouge rubis, F : 90°.

Anal. : Tr. o/o : N, 15,4; Cal. pour $C_{18}H_{22}O_4N_4$: N, 15,65.

Maximum d'absorption à 394 m μ : $\epsilon = 29\ 000$.

La même dinitrophénylhydrazone fut obtenue en traitant directement le carbinol par le « sulfate de 2.4-dinitrophénylhydrazine ».

Chloro-1 méthyl-3 pentène-1 yne-4 ol-3 (34). C_6H_8OCl :

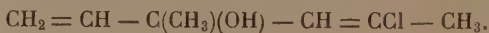


On opère exactement comme pour le chloro-2 méthyl-4 hexène-2 yne-5 ol-4. Dans un ballon de 5 l. on prépare une solution d'acétylure de sodium à partir de 135 g. de sodium dans 2,5 l. d'ammoniac liquide. On ajoute alors très lentement (l'addition dure 6 heures) une solution de méthyl β -chlorovinyl cétone dans deux fois son volume d'éther sec et on agite toute la nuit en refroidissant à moins 30° dans un lent courant d'acétylène et d'azote. On ajoute ensuite avec précaution 380 g. de chlorure d'ammonium pulvérisé, agite encore 1 heure et laisse enfin l'ammoniac s'évaporer dans un lent courant d'azote. On extrait le produit de la réaction comme précédemment et obtient par distillation sous pression réduite le carbinol désiré; liquide incolore. Rendement 150 g. (55 o/o). Eb : 68° sous 16 mm; $n_D^{20} = 1,4780$.

Jones et Weedon (33) donnent Eb : 75° sous 20 mm.; 64° sous 12 mm.; $n_D^{18} = 1,4785$.

Le carbinol obtenu est d'ailleurs un mélange d'isomères car on observe au cours de la distillation une légère variation continue du point d'ébullition et de l'indice. Les constantes indiquées sont celles d'une fraction moyenne. L'isomérisie est probablement géométrique et due à la présence du chlore.

C. — CHLORO-2 MÉTHYL-4 HEXADIÈNE-2.5 OL-4. $C_7H_{11}OCl$.



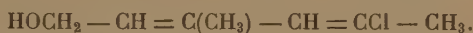
On agite dans une atmosphère d'hydrogène une solution de chloro-2 méthyl-4 hexène-2 yne-5 ol-4 (4,7 g.), fraîchement distillé dans l'acétate de méthyle (30 cm³) en présence de catalyseur au palladium sur carbonate de calcium (1 o/o de Pd; 100 mg.). 850 cm³ d'hydrogène sont rapidement absorbés, correspondant à 1,1 molécule d'hydrogène (17°, 761 mm.). On interrompt alors l'hydrogénation, filtre le catalyseur et évapore la solution avec précaution sous pression partiellement réduite à travers une bonne colonne. Il reste un liquide presque incolore qu'on distille sous pression réduite; on obtient le chloro-2

méthyl-4 hexadiène-2.5 ol-4 (3,2 g.) liquide incolore à odeur pénétrante. Eb : 32° sous 0,5 mm ; $n_D^{48} = 1,4790$.

Anal. : Tr. o/o : C, 57,65 ; H, 8,0. — Calc. pour $C_7H_{11}OCl$: C, 57,35 ; H, 7,55.

Le carbinol ne donne aucun précipité avec le nitrate d'argent ammoniacal alors que le carbinol de départ donne aussitôt un abondant précipité blanc, ce qui montre bien que la triple liaison a été hydrogénée.

Chloro-2 méthyl-4 hexadiène-2.4 ol-6. $C_7H_{11}OCl$:



On agite énergiquement à la température ordinaire un mélange de chloro-2 méthyl-4 hexadiène-2.5 ol-4 (1 g.) et d'acide sulfurique dilué (3 o/o en poids, 100 cm³) pendant 5 heures dans une atmosphère d'azote ; une trace d'hydroquinone a été ajoutée. On extrait alors à l'éther le produit organique, lave la solution étherée à l'eau, sèche et évapore le solvant. Par rectification du résidu, on obtient le chloro-2 méthyl-3 hexadiène-2.4 ol-6 (0,6 g.) : liquide incolore présentant une odeur douceâtre rappelant l'odeur d'aubépine, et noircissant rapidement à la température ordinaire. Eb : 67° sous 0,4 mm. ; $n_D^{20} = 1,5020$.

Anal. : Tr. o/o : C, 57,4 ; H, 7,7. — Calc. pour $C_7H_{11}OCl$: C, 57,35 ; H, 7,55.

Maximum d'absorption dans l'ultra-violet à 230 m μ ; $\epsilon = 31\ 000$.

Le test de Lasseigne montre la présence d'halogène et le réactif 2.4-dinitrophénylhydrazine ne donne aucun précipité.

2.4-dinitrophénylthydrazone de la méthyl-4 hexadiène-3.5 one-2.
 $C_{13}H_{14}O_4N_4$:

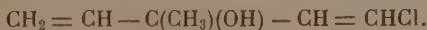


On ajoute à un échantillon de chloro-2 méthyl-4 hexadiène-2.5 ol-4 quelques centimètres cubes de réactif 2.4-dinitrophénylhydrazine. Après quelques minutes de contact à la température ordinaire, un précipité rouge commence à se séparer. Après 3 heures on achève la précipitation en refroidissant à 0° et on recueille le précipité. Après deux recristallisations dans l'acétate d'éthyle le dérivé fond à 159° ; fines aiguilles rouges.

Anal. : Tr. o/o : C, 53,1 ; H, 4,9. — Calc. pour $C_{13}H_{14}O_4N_4$: C, 53,8 ; H, 4,85.

Maximum d'absorption à 392 m μ ; $\epsilon = 21\ 000$.

Chloro-1 méthyl-3 pentadiène-1.4 ol-3. C_6H_9OCl :



On agite en atmosphère d'hydrogène une solution de chloro-1 méthyl-3 pentène-1 yne-4 ol-3 (8 g.) dans 50 cm³ de méthanol avec 0,5 g. de catalyseur au palladium sur carbonate de calcium (2 o/o Pd). On interrompt l'hydrogénation lorsque 1 500 cm³ d'hydrogène ont été absorbés (correspondant à 1 molécule d'hydrogène par molécule de carbinol à 17° sous 750 mm.). On filtre le catalyseur, dilue avec 200 cm³ d'eau et extrait à l'éther. Après lavage soigneux à l'eau et séchage, on évapore le solvant. En fractionnant le résidu on obtient le chloro-1 méthyl-3 pentadiène-1.4 ol-3 (6 g.) : liquide incolore à odeur forte légèrement piquante. Eb : 61°-62° sous 10 mm. ; $n_D^{19} = 1,4765$.

Anal. : Tr. o/o : C, 54,4; H, 7,05. — Calc. pour C₆H₉OCl : C, 54,35 H, 6,8.

Ce produit est transparent dans l'ultra-violet de longueur d'onde supérieure à 220 mμ.

Chloro-1 méthyl-3 pentadiène-1.3 ol-5. C₆H₉OCl :



On laisse reposer 24 heures à la température ordinaire une solution du carbinol précédent (18 g.) dans un mélange d'acide sulfurique dilué (5 o/o en poids, 250 cm³) et d'alcool (200 cm³). On dilue à 1,5 l., sature la solution de sulfate d'ammonium et extrait à l'éther. On lave à l'eau l'extrait étheré, sèche à la glacière sur sulfate de soude en présence d'hydroquinone et évapore le solvant. Une rectification soigneuse sous vide donne le chloro-1 méthyl-3 pentadiène-1.3 ol-5 (5 g.). Eb : 30° sous 0,01 mm. ; $n_D^{20} = 1,4920$.

Liquide incolore à odeur douçâtre qui brunit et se polymérise rapidement même sous azote à 0°. Une trace d'hydroquinone empêche la polymérisation, mais n'empêche pas le brunissement. Maximum d'absorption dans l'ultra-violet à 237 mμ ; $\epsilon = 14\ 000$.

3.5-dinitrobenzoate. C₁₃H₁₁O₆N₂Cl. — Par traitement avec le chlorure de 3.5-dinitrobenzoyle dans la pyridine 12 heures à la température ordinaire, le dinitrobenzoate est obtenu facilement. On le recristallise dans le méthanol. Feuilletts jaune très pâle. F : 98°.

Anal. : Tr. o/o : C, 47,95 ; H, 3,35 ; N, 8,7. — Calc. pour C₁₃H₁₁O₆N₂Cl : C, 47,8 ; H, 3,4 ; N, 8,6.

Maximum d'absorption à 236 mμ ; $\epsilon = 45\ 500$.

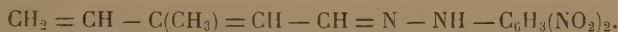
Addition avec l'anhydride maléique. C₁₀H₈O₄. — On chauffe 12 heures à 100° un mélange du carbinol précédent (1 g.), d'anhydride maléique (1,5 g.) et de toluène (2 cm³). On recueille après refroidissement les cristaux formés (0,5 g.) et les recristallise dans le

mélange méthanol-benzène. On obtient des plaquettes incolores. F : 303° 305°.

Anal. : Tr. o/o : C, 61,65 ; 61,2 ; H, 4,55 ; 4,65. Calc. pour $C_{10}H_8O_4$: C, 62,5 ; H, 4,2 o/o.

Ce produit n'absorbe pas intensément la lumière ultra-violette.

2.4-dinitrophénylhydrazone du méthyl-3 pentadiène-2.4 al-1.
 $C_{12}H_{12}O_4N_4$:



On ajoute 0,5 g. de chloro-1 méthyl-3 pentadiène-1.4 ol-3 à une solution de 2.4-dinitrophénylhydrazine (0,8 g.) et d'acide sulfurique concentré (1 g.) dans le méthanol (20 cm³). La solution devient rapidement rouge foncé et abandonne des cristaux pourpres. Après 24 heures, on refroidit à 0° et recueille les cristaux par filtration (250 mg.), F : 127°-130°. Par recristallisation dans l'acétate d'éthyle, on obtient la 2.4-dinitrophénylhydrazone du diène aldéhyde ; aiguilles rouge foncé F : 131°-132° seules ou mélangées au dérivé préparé à partir de l'acétal.

2.4-dinitrophénylhydrazone de la β . β -méthyléthylacroléine.
 $C_{12}H_{14}O_4N_4$. — Si l'on emploie pour l'opération précédente du carbinol brut provenant de l'hydrogénation du carbinol acétylénique, on obtient en petite quantité la 2.4-dinitrophénylhydrazone de la β -éthyl β -méthyl acroléine qu'on sépare aisément du dérivé précédent par chromatographie sur alumine. Prismes rouge vif. F : 216°-218°.

Anal. : Tr. o/o : N, 20,2. — Calc. pour $C_{12}H_{14}O_4N_4$: N, 20,15.

Maximum d'absorption à 383 m μ ; ϵ = 27 500.

La formation de ce dérivé s'explique facilement à partir d'une petite quantité du carbinol ci-dessous provenant de l'hydrogénation complète de la triple liaison dans le carbinol primitif :



D. — CHLORO-1 MÉTHYL-3 BUTÈNE-1 OL-3. C_5H_9OCl :



On prépare une solution de bromure de méthyl-magnésium dans l'éther à partir de 18 g. de magnésium et d'un léger excès de bromure de méthyle. On ajoute alors lentement en agitant vivement et refroidissant énergiquement une solution de chlorobuténone (50 g.) dans l'éther (100 cm³). Le complexe se sépare sous forme d'une masse rouge orangé qu'on décompose après 3 heures d'agitation à la tem-

pérature ordinaire, avec une solution aqueuse saturée glacée de chlorure d'ammonium. On isole le produit à la manière habituelle et rectifie sous pression réduite. Après une petite fraction de tête (4 g.) on obtient le carbinol (30,5 g., 51 o/o). Eb : 60° sous 18 mm.; $n_D^{19} = 1,4580$.

Jones et Weedon (33) indiquent Eb : 55° sous 15 mm.; $n_D^{18} = 1,4590$.

β-méthyl-crotonaldéhyde. — On dissout 5 g. du carbinol précédent dans 500 cm³ d'acide sulfurique à 10 o/o, ajoute une trace d'hydroquinone et abandonne la solution 3 jours à la température ordinaire dans une atmosphère d'azote. On sature ensuite la solution avec du chlorure de sodium et extrait soigneusement à l'éther. On sèche et évapore le solvant. En fractionnant le résidu sous une pression partiellement réduite on obtient le β-méthylcrotonaldéhyde (2,4 g., 70 o/o). Eb : 78°-80° sous 70 mm.; $n_D^{19} = 1,4572$.

Fischer, Ertel et Læwenberg (48) indiquent pour ce composé : Eb : 62°-63° sous 60 mm.; $n_D^{20} = 1,4526$.

On obtient facilement la semicarbazone : aiguilles incolores, du méthanol, F : 219°-221° et la 2.4-dinitrophénylhydrazone : aiguilles rouge foncé, de l'alcool, F : 182°-183°. Les mêmes dérivés peuvent d'ailleurs être obtenus avec les fractions de tête et de queue, ce qui indique la présence d'un supplément d'aldéhyde dans ces fractions.

Ces deux dérivés ne présentèrent pas de dépression du point de fusion par mélange avec les dérivés de l'aldéhyde préparé par l'autre méthode (voir partie théorique).

Chloro-4 phényl-2 butène-3 ol-2. C₁₀H₁₁OCl :



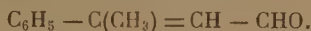
On prépare comme d'habitude une solution de bromure de phénylmagnésium dans l'éther à partir de 7,5 g. de magnésium et de 50 g. de bromobenzène. Dans la solution refroidie à 0° et vivement agitée, on fait tomber goutte à goutte une solution de chlorobuténone (25 g.) dans l'éther sec (100 cm³). Quand toute la cétone a été ajoutée, on agite encore 2 heures à la température ordinaire, puis refroidit à nouveau à 0° et décompose le complexe magnésien en ajoutant lentement une solution saturée glacée de chlorure d'ammonium. On sépare la couche éthérée, extrait la couche aqueuse à l'éther, lave les solutions éthérées à l'eau et les sèche sur sulfate de soude. Après évaporation du solvant, on distille à la trompe à eau un peu de bromobenzène, puis rectifie sous un vide plus poussé pour obtenir le carbinol : liquide incolore assez visqueux, d'odeur agréable (24,3 g.). Eb : 108°-110° sous 3 mm.; $n_D^{18} = 1,5690$.

Ce carbinol se décompose avec formation d'eau en moins de 24 heures. Dans un cas une solution éthérée de ce carbinol aban-

donnée pendant longtemps sur la table du laboratoire laissa déposer de belles aiguilles incolores qui purent être recristallisées dans l'éther de pétrole ou l'alcool aqueux. F : 90°-91°.

Anal. : Tr. o/o : C, 81,98 ; H, 5,94 ; 5,92.

Aldéhyde β -méthylcinnamique. $C_{10}H_{10}O$:



On ajoute 2,5 g. du carbinol précédent à 250 cm³ d'acide sulfurique dilué (10 o/o) et ajoute de l'alcool jusqu'à obtention d'une solution homogène, il en faut environ 200 cm³. On abandonne alors cette solution à la température ordinaire pendant 3 jours en présence d'une trace d'hydroquinone, puis on dilue avec 500 cm³ d'eau et extrait le produit organique à l'éther. On lave à l'eau la solution étherée, sèche et évapore le solvant. En rectifiant le résidu sous pression réduite, on obtient l'aldéhyde β -méthyl cinnamique : liquide légèrement jaune (1,0 g.). Eb : 128° sous 11 mm. ; $n_D^{18} = 1,5870$.

Cet aldéhyde a une très agréable odeur. M. Sabetay a bien voulu l'examiner et la décrit comme « rappelant l'aubépine et la benzyldène acétone ». Le produit est très altérable.

La semicarbazone obtenue facilement cristallisa dans le méthanol en aiguilles blanches ; F : 207°-208°. Arens et Van Dorp (37) indiquent pour ce dérivé F : 205°-206°.

Maximum d'absorption dans l'ultra-violet à 300 m μ ; $\epsilon = 35\,000$.

La 2,4-dinitrophénylhydrazone fut obtenue soit à partir de l'aldéhyde, soit à partir du carbinol précédent. Elle fut recristallisée dans l'acétate d'éthyle puis dans l'alcool ; fines aiguilles rouge très foncé, F : 211°.

Anal. : Tr. o/o : C, 59,3 ; H, 4,75. — Calc. pour $C_{16}H_{14}O_4N_4$: C, 59,0 ; H, 4,35.

Maximum d'absorption dans l'ultra-violet à 3,2 m μ ; $\epsilon = 37\,000$.

Phényl β -chlorovinyl cétone. C_9H_7OCl (43) :



On agite vivement, à environ 120°, 5 g. de sodium sous 50 cm³ de xylène et laisse refroidir. On décante le xylène et lave deux fois avec du benzène anhydre. On recouvre ensuite le sodium pulvérisé avec 160 cm³ de benzène sec et ajoute 24 g. d'acétophénone. On ajoute alors lentement 16 g. de formiate de méthyle en agitant vivement et refroidissant, car la réaction est exothermique. Après 1 heure de repos, on jette avec précaution sur de la glace pilée (à cause des petites particules de sodium encore présentes), sépare la couche benzénique et extrait la couche aqueuse au benzène. On ajoute alors

à la solution aqueuse limpide jaune, un léger excès d'acide acétique et extrait l'hydroxyméthylène acétophénone au benzène. On lave cette solution benzénique à l'eau et sèche sur chlorure de calcium (80 cm³). On ajoute ensuite à la solution filtrée 26 g. de chlorure de thionyle et, quand la réaction initiale s'est calmée, chauffe à reflux pendant 3 heures. Le dégagement gazeux (SO₂ et HCl) a alors presque cessé. On évapore sous pression réduite le benzène et l'excès de chlorure de thionyle et distille ensuite la phényl β-chlorovinylcétone. Rendement 15 g. Eb : 128° sous 16 mm.; $n_D^{16} = 1,5870$.

Panizzi donne Eb : 125°-127° sous 14-16 mm. Par action de l'aniline on obtient le composé F : 140°-141° décrit par Panizzi.

Phényl méthyl β-chlorovinyl carbinol. — On prépare une solution de bromure de méthyl magnésium dans l'éther à partir de magnésium (3 g.) et de bromure de méthyle (15 g. dans 50 cm³ d'éther). On ajoute alors goutte à goutte, en agitant vivement et refroidissant dans la glace, une solution de phényl β-chlorovinylcétone (15 g.) dans l'éther sec (50 cm³). Après l'addition, on agite encore 1 heure à la température ordinaire et décompose le complexe qui s'est déposé sous forme d'une masse visqueuse rouge foncé avec une solution de chlorure d'ammonium. Après lavage, séchage et évaporation du solvant, on obtient, en distillant le résidu 6,1 g. du carbinol. Eb : 93°-95° sous 1 mm.; $n_D^{25} = 1,560$ (voir plus haut).

Aldéhyde β-méthyl cinnamique. — On réarrange comme plus haut le méthyl phényl β-chlorovinyl carbinol (6 g.) avec 500 cm³ d'acide sulfurique à 10 o/o et 300 cm³ d'alcool. L'aldéhyde fut isolé au moyen d'éther et distillé. On obtient un liquide tout à fait analogue au produit obtenu plus haut (2,8 g.). Eb : 130° sous 11,5 mm.

La semicarbazone obtenue aisément F : 206°-207° ne présente pas de dépression par mélange avec le dérivé F : 207° obtenu précédemment. De même pour la 2.4-dinitrophénylhydrazone F : 211°.

Chloro-2 méthyl-4 pentène-2 ol-4. C₆H₁₁OCl :



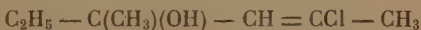
On prépare une solution de bromure de méthylmagnésium dans l'éther à partir de 7 g. de magnésium et 30 g. de bromure de méthyle. On ajoute ensuite, goutte à goutte, en agitant vivement à 0°, une solution de chloropenténone (27 g.) dans l'éther sec (60 cm³). Le complexe magnésien se sépare sous forme d'une poudre jaunâtre. Après décomposition par une solution glacée de chlorure d'ammonium, on sépare la couche étherée, extrait la couche aqueuse à l'éther, lave les solutions étherées à l'eau, sèche et évapore le solvant. Par distillation du résidu sous pression réduite, on obtient le chloro-2

méthyl-4 pentène-2 ol-4 (13,5 g.) : liquide incolore. Eb : 62° sous 15 mm.; $n_D^{19} = 1,4560$.

Anal. : Tr. o/o : C, 54,05 ; H, 8,2. — Calc. pour $C_6H_{11}OCl$: C, 53,55 ; H, 8,25.

Un petit échantillon traité par une solution de 2.4-dinitrophénylhydrazine et acide sulfurique concentré dans le méthanol donna la 2.4-dinitrophénylhydrazone de l'oxyde de mésityle ; après recristallisation dans l'acétate d'éthyle, ce dérivé forme des cristaux rouges, F : 200° seul ou mélangé avec un échantillon authentique.

Chloro-2 méthyl-4 hexène-2 ol-4. $C_7H_{13}OCl$:



D'une façon analogue, on prépare une solution de bromure d'éthylmagnésium dans l'éther sec à partir de 15 g. de magnésium et 50 g. de bromure d'éthyle. On ajoute la chloropenténone (50 g.) et en traitant comme précédemment, on obtient le chloro-2 méthyl-4 hexène-2 ol-4 (46,1 g.), liquide incolore. Eb : 72° sous 14 mm. : $n_D^{19} = 1,4689$.

Anal. : Tr. o/o : C, 57,1 ; H, 8,95, O, 11,1. — Calc. pour $C_7H_{13}OCl$: C, 56,55 ; H, 8,8, O, 10,8.

En traitant un échantillon par le réactif 2.4-dinitrophénylhydrazine on obtient le dérivé de la méthyl-4 hexène-3 one-2. Recristallisé dans le benzène, il forme des prismes rouge rubis, F. 155°.

Anal. : Tr. o/o : N, 18,95. — Calc. pour $C_{13}H_{16}O_4N_4$: N, 19,0.

Maximum d'absorption à 386 m μ ; $\epsilon = 21\ 000$.

En agitant le carbinol avec de l'acide chlorhydrique concentré on obtient, après distillation, un liquide incolore noircissant rapidement à l'air, qui est probablement un chlorodiène.

Anal. : Tr. o/o : C, 63,4 ; H, 7,95. — Calc. pour $C_7H_{11}Cl$: C, 64,3 ; H, 8,4.

Chloro-2 méthyl-4 phényl-5 pentène-2 ol-4. $C_{12}H_{15}OCl$:

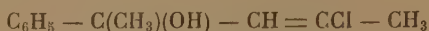


On prépare une solution de benzyle magnésium dans l'éther à partir de magnésium (7,25 g.) et de chlorure de benzyle (38 g.). On ajoute, en refroidissant à 0° et agitant vivement, la chloropenténone (35 g.) dans 100 cm³ d'éther sec. Le traitement habituel donne le chloro-2 méthyl-4 phényl-5 pentène-2 ol-4 : liquide incolore (37,5 g.). M. Sabetay décrit son odeur comme : odeur typique de carbinol tertiaire ; rosée, gardenia. Eb : 90°-92° sous 0,1 mm. ; $n_D^{20} = 1,5390$.

Anal. : Tr. o/o : C, 68,2 ; H, 6,95. — Calc. pour $C_{12}H_{15}OCl$: C, 68,4 ; H, 7,2.

Le sulfate de 2.4-dinitrophénylhydrazine donna, par léger chauffage avec ce carbinol, une huile rouge que nous ne pûmes amener à cristalliser.

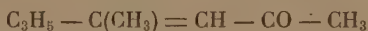
Chloro-4 phényl-2 pentène-3 ol-2. $C_{11}H_{13}OCl$:



On prépare une solution de bromure de phénylmagnésium dans l'éther à partir de 12 g. de magnésium et 80 g. de bromobenzène. On ajoute alors, en refroidissant à 0° et agitant bien, une solution de chloropenténone (40 g.) dans l'éther (100 cm³). Après 2 heures d'agitation à la température ordinaire le complexe magnésien s'est séparé sous forme d'une poudre grisâtre, on le décompose en jetant la suspension sur un mélange de chlorure d'ammonium (100 g.) et de glace pilée (300 g.). On isole le produit organique à la manière habituelle et, après élimination du solvant, on chasse le léger excès de bromobenzène à 100° sous 11 mm., puis rectifie le résidu sous vide poussé. On obtient 41 g. (63 o/o) d'un liquide incolore assez visqueux d'odeur agréable. Eb : 90°-91° sous 3 mm.; 54°-55° sous 0,1 mm.; $n_D^{48} = 1,5660$.

Même en tube scellé dans le vide à 0°, ce carbinol noircit et perd de l'eau en très peu de jours.

Phényl-2 pentène-2 one-3 ; β-méthyl benzalacétone. $C_{11}H_{12}O$:



On ajoute 4 g. du carbinol précédent à 200 cm³ d'acide sulfurique 2N et rend le mélange homogène par addition de 200 cm³ d'alcool. On abandonne alors la solution à la température ordinaire en présence d'une trace d'hydroquinone et de préférence dans l'obscurité. Au bout de 3 ou 4 jours, on dilue l'eau à 1,5 l. et extrait le produit organique à l'éther. Après avoir bien lavé à l'eau on sèche et évapore le solvant, pour finir sous pression réduite. On rectifie alors le résidu dans le vide et recueille la β-méthyl benzalacétone (environ 1,5 g.) sous forme d'un liquide légèrement jaune à odeur un peu anisée extrêmement agréable. Eb : environ 124° sous 14 mm.; $n_D^{19} = 1,5655$.

Smith et Howard (46) donnent Eb : 132°-138° sous 17 mm.; $n_D^{25} = 1,5662$.

La semicarbazone fut obtenue aisément et cristallisa dans l'alcool aqueux en petites paillettes blanches brillantes. F : 185°. Smith et Howard indiquent pour ce dérivé F : 183°5-184°. Le point de fusion dépend d'ailleurs de la vitesse de chauffage. Maximum d'absorption dans l'ultra-violet à 280 mμ; ε = 16 000.

La 2.4-dinitrophénylhydrazone fut recristallisée dans l'acétate d'éthyle puis dans l'alcool : petites aiguilles rouge foncé. F : 172°-173°.

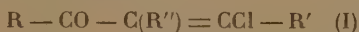
Anal. : Tr. o/o : N, 16,15. — Calc. pour $C_{17}H_{16}O_4N_4$: N, 16,5.

Maximum d'absorption à 390 mμ; ε = 29 000.

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE DES β -CHLOROVINYL CÉTONES

Si l'on examine la formule générale des β -chlorovinyl cétones (I), on est amené à les considérer :



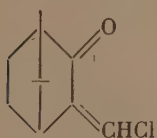
1° Comme la forme énolique chlorée d'une β -dicétone (la méthode de préparation de Panizzi (43) renforce nettement ce point de vue). On pourrait alors essayer de passer aux β -dicétones. On sait qu'un halogène sur un carbone doublement lié est plus réactif qu'on ne le pensait autrefois. On peut hydrolyser ce groupe en cétone par l'acide sulfurique concentré. Reppe (49) passe du chlorure de vinyle aux éthers vinyliques par action des alcoolates de sodium à l'autoclave.

2° Comme vinylogues des chlorures d'acides, ce qui permet d'expliquer la remarquable mobilité du chlore constatée par Panizzi. Cet

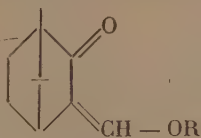


auteur suggère le mécanisme suivant pour le remplacement du chlore : élimination de HCl pour donner la cétone acétylénique, puis addition sur la triple liaison activée par le carbonyle. Il semble plus vraisemblable d'admettre qu'il y a d'abord addition sur la double liaison pour donner une cétone saturée β -chlorée qui, ensuite, perd de l'acide chlorhydrique pour régénérer la double liaison en α . On obtient naturellement les mêmes produits que par addition sur la triple liaison d'une cétone acétylénique, ce qui conduit à considérer les β -chlorovinyl cétones comme formes potentielles des cétones acétyléniques.

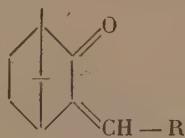
On peut rapprocher de ceci la grande mobilité du chlore dans le chlorométhylène camphre (II). Les alcoolates alcalins le transforment



(II)



(III)



(IV)

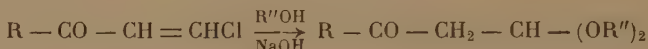
en éthers vinyliques (III) (50) et même les magnésiens conduisent aux alkylidène-camphres (IV) (51). Dans le cas du camphre, le carbonyle est particulièrement peu réactif, mais pour d'autres chlorovinyl.

cétones ceci peut expliquer les faibles rendements en carbinols obtenus dans certains cas par l'action des magnésiens. Ceci est probablement dû à l'addition en 1.4 du réactif, suivie de l'élimination de HCl.

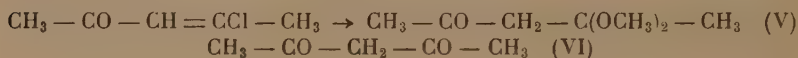
A. — PRÉPARATION DE L'ACÉTYLACÉTONE

A PARTIR DE CHLOROPENTÉNONE (I, $R = R' = \text{CH}_3$, $R'' = \text{H}$)

A cause de la grande sensibilité des cétones β -chlorovinyls, il a semblé préférable de passer par l'acétal de la dicétone d'après la méthode de Bayer et Nelles (52). En présence d'alcalis, les alcools réagissent en effet sur les β -chloro vinyl cétones pour donner des β -cétacétals :

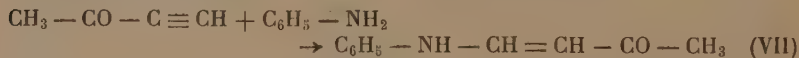


Avec la chloropenténone et l'alcool méthylique en présence de soude, on obtint le mono-diméthylacétal (V) facilement hydrolysé en acétylacétone (VI).

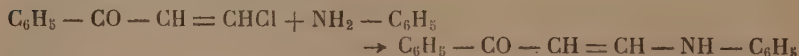


B. — ACTION DES AMINES PRIMAIRES AROMATIQUES

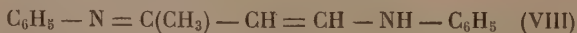
Les amines s'additionnent aisément sur les cétones α -acétyléniques pour donner des corps tels que, par exemple (VII) :



Les mêmes composés (VII) peuvent, d'ailleurs, être obtenus par action des dérivés sodés des hydroxyméthylène cétones sur les chlorhydrates d'amines (31). Panizzi (43) obtint avec la phényl chlorovinyl cétone un corps analogue :



Yabukovitch et Merkulova (36), faisant réagir l'aniline sur la méthyl chlorovinyl cétone dans l'éther, obtinrent un composé F : 180° auxquels ils assignèrent la structure (VIII) :



J'ai repris cette réaction avec la chlorobuténone et la chloropenténone et diverses amines aromatiques pour en examiner la généralité. En mélangeant des solutions alcooliques de méthyl β -chlorovinyl cétone et d'aniline, on observe un notable échauffement. Si l'on opère

avec des réactifs non dilués ou des solutions trop concentrées, on peut même constater l'ébullition violente du mélange accompagnée de projections. Après le refroidissement, on voit se séparer un produit bien cristallisé jaune canari, F : 194°. Le point de fusion déjà laissait voir qu'il ne s'agissait pas là du composé (IX) décrit par Bowden, Braude, Jones et Weedon (31) et fondant à 103°-104°5. De plus, ce



composé contenait du chlore et l'analyse lui assigne la composition $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Cl}$. Ce produit a donc été formé à partir d'une molécule de cétone et de deux molécules d'aniline avec perte d'une molécule d'eau. Ses propriétés conduisent à admettre la structure suivante (X) :



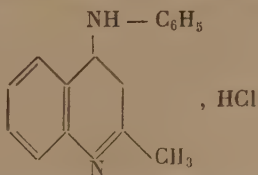
Au point de vue de la nomenclature, nous désignerons un tel composé par : chlorhydrate de phénylimino-2 phénylamino-4 butène-3.

Un certain nombre de composés préparés de la même façon à partir de diverses amines primaires aromatiques et de chlorobuténone ou de chloropenténone ont des propriétés et par suite, probablement, des constitutions analogues (voir dans la partie expérimentale).

Le fait que ce composé est un chlorhydrate est montré par la solubilité, faible d'ailleurs, dans l'eau et la précipitation observée de cette solution jaune pâle par addition de nitrate d'argent. De plus, par dissolution dans l'acide sulfurique concentré, on voit se dégager d'abondantes fumées de gaz chlorhydrique.

Ce corps présente une forte absorption dans l'ultra-violet avec un maximum à 370 m μ ; $\epsilon = 37\,500$.

Par analogie avec la formule proposée par Craig (55) pour « l'anile de l'acétone », la structure suivante pourrait être envisagée :

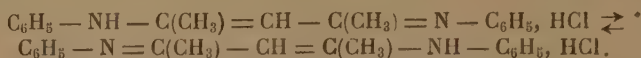


Mais, d'une part, la cyclisation semble bien improbable dans les conditions de l'expérience, à froid, en solution alcoolique, en présence de la quantité stœchiométrique d'acide chlorhydrique qui n'est, probablement même, jamais libre. D'autre part, une telle structure ne s'accorde pas avec l'absorption très intense de la lumière ultra-violet par ce corps et ses analogues.

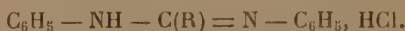
Par action de la soude diluée sur le produit ci-dessous, on obtient une huile jaune pâle dont le maximum d'absorption dans l'ultra-violet est un peu déplacé vers les courtes longueurs d'onde : 328-330 m μ ,

au lieu de 345 m μ . Cette huile, traitée par l'acide chlorhydrique dilué, redonna le produit de départ. Elle constitue donc, probablement, la base libre.

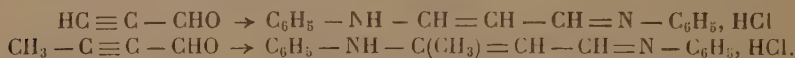
Des essais d'hydrolyse partielle de la base de Schiff n'ont pas abouti, car le groupe amino relié à un carbone doublement lié est lui-même facilement hydrolysable. D'ailleurs, tout au moins dans le cas où la partie centrale de la molécule est symétrique, il n'y a probablement pas de différence véritable entre les deux atomes d'azote :



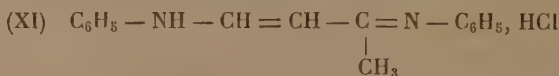
Ce qui explique l'obtention d'un monochlorhydrate, comme pour les amidines dont ces corps sont des vinylogues (56) :



Des composés analogues ont été obtenus par Claisen (57) et Viguié (58) par action du chlorhydrate d'aniline sur les aldéhydes respectivement propargylique et tétrolique :

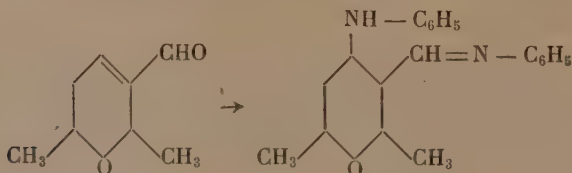


Le deuxième composé décrit comme « cristaux jaune foncé se décomposant au-dessus de 160° » est très analogue à celui que j'ai obtenu par action de l'aniline sur la méthyl chlorovinyl cétone (XI) :



Ici encore, apparaît la similitude entre les cétones chlorovinylées et les composés acétyléniques.

Si l'on avait employé un aldéhyde α -éthylénique, on aurait obtenu des composés analogues mais saturés entre les groupes amino et imino. Jacques (59) obtint ainsi à partir de l'aldéhyde dicrotonique :



Il fut assez surprenant de constater que dans des conditions tout à fait analogues, la méthyl chlorovinyl cétone et la paratoluidine

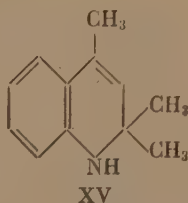
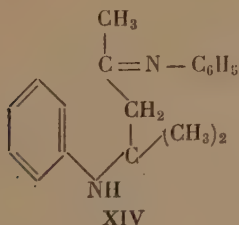
donnèrent un composé tout à fait différent des précédents. Il est formé d'une seule molécule de chacun des réactifs et ne contient plus de chlore ($C_{11}H_{13}ON$). Le maximum d'absorption dans l'ultra-violet est à $340\text{ m}\mu$; $\epsilon = 22\ 000$. Ces propriétés le font considérer comme ayant la structure (XII) par analogie avec (XIII) (31).

	F.	$\lambda_{\text{max. m}\mu}$	$\epsilon_{\text{max.}}$
XII) $p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH-CH=CH-CO-CH}_3$.	111°-112°	340	22 000
(XIII) $C_6H_5\text{-NH-CH=CH-CO-CH}_3$.	103°-104°5	338	27 500

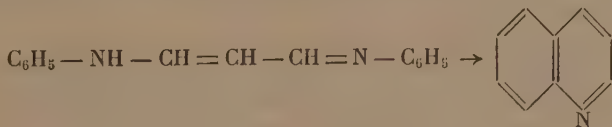
Avec l'acide paraminobenzoïque, un composé analogue fut obtenu, $C_{11}H_{11}O_3N$:



Passage aux quinoléines. — L'analogie des composés du type (X) avec les intermédiaires considérés dans les diverses synthèses de quinoléines des types Skraup ou Doebner et Von Miller (65, 66) nous conduisit à essayer de cycliser ces produits en quinoléines. Knœvenagel (60), en effet, admet pour l'« anile de l'acétone » obtenu par action de l'aniline sur l'acétone en présence d'une petite quantité d'iode la structure (XIV). On préfère d'ailleurs maintenant la structure (XV) (55). De même Jacquès (59) cyclisa ses anilino-aldéhydes en quinoléines et tétrahydroquinoléines :

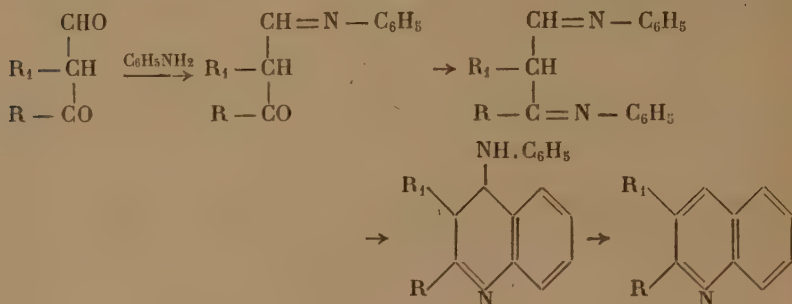


König (67) cyclisa l'anilino anile de l'acroléine obtenu par Claisen (57) en quinoléine par le chlorure de zinc :



Petrow (68) obtint des 2.3-dialkylquinoléines en cyclisant par le chlorure de zinc en solution alcoolique, le produit de la réaction des

amines primaires aromatiques sur les hydroxyméthylène cétones. Il admet le mécanisme suivant :



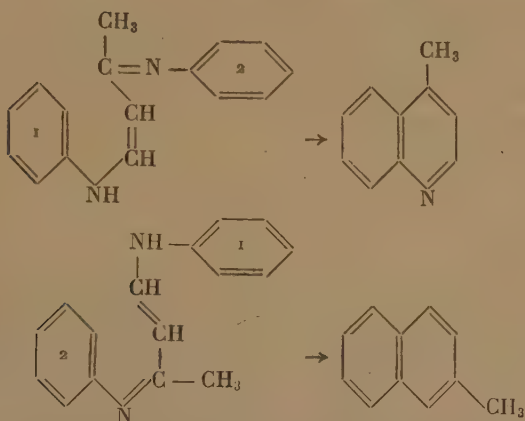
Comme agents de cyclisation, nous avons essayé, sans grand succès, l'anhydride acétique bouillant puis l'oxychlorure de phosphore dans le toluène. Nous avons finalement préféré l'acide sulfurique concentré. Le produit (XII) ne donna que très peu de quinoléine, ce qui montre que les corps que nous espérions obtenir n'auraient pas été utilisables à ce point de vue. Pourtant Combes (61, 62), par action de l'aniline sur l'acétylacétone, obtint une huile qu'il formule (XVI) (et que Roberts et Turner (63) préfèrent formuler (XVII)) et qu'il cyclise facilement en diméthyl-2.4 quinoléine par l'acide sulfurique concentré :



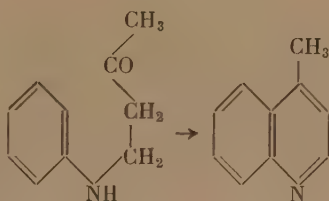
Par contre, nous avons constaté que les produits du type (X) par chauffage dans l'acide sulfurique concentré pendant 2 heures à 140°-150° donnèrent avec de bons rendements les quinoléines correspondantes en même temps qu'un équivalent de l'amine de départ. Il est naturellement inutile d'ajouter un agent d'oxydation comme dans les méthodes courantes de synthèse des quinoléines, puisque, dans ce cas, la cyclisation donne directement les quinoléines et non pas les dihydroquinoléines.

Le cas du composé (XI) est particulièrement intéressant, car, du fait de sa dissymétrie, on pouvait espérer obtenir quelque information sur le mécanisme de la cyclisation. En effet, si celle-ci se fait sur le noyau (1) on doit obtenir la méthyl-4 quinoléine. Dans l'autre cas, la cyclisation se faisant sur le noyau (2) donnera la méthyl-2 quinoléine. Or, l'expérience a donné de la méthyl-2 quinoléine (picrate, F. 190°-191°). Ceci montre que le reste aniline, voisin du méthyl, est conservé

dans la cyclisation, alors que l'autre est éliminé. Il est intéressant de comparer ce résultat avec la formation de méthyl-4 quinoléine par la

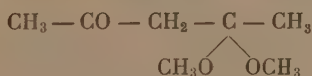


réaction de Skraup entre l'aniline et la méthyl vinyl cétone (voir par exemple (64)) :



PARTIE EXPÉRIMENTALE

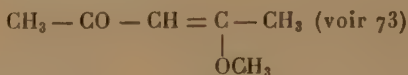
Diméthoxy-2.2 pentanone-4. Monodiméthylacétal de l'acétylacétone. $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_3$:



On ajoute lentement une solution de 2,85 g. de soude caustique dans 23 cm³ de méthanol à 8,5 g. de chloropenténone dans 6 cm³ de méthanol en agitant bien et refroidissant de façon à maintenir la température au-dessous de 20°. La réaction est vive. Après plusieurs heures de repos, on filtre le chlorure de sodium qui s'est déposé et

évapore le méthanol sous vide partiel à travers une bonne colonne. On distille ensuite le résidu sous pression réduite, ce qui donne 5,0 g. de céto-acétal passant à 65° sous 14 mm. On refractionne pour obtenir le produit pur. Eb : 60° sous 11 mm. ; $n_D^{18} = 1,4560$.

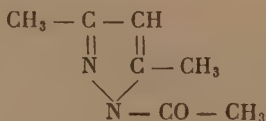
Il ne fut pas possible d'obtenir des résultats analytiques satisfaisants, par suite, probablement, de la difficulté de séparer par distillation, l'acétal de l'éther d'énol :



Hydrolyse du céto-acétal. Acétylacétone. $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$. — On ajoute à 15 cm³ d'eau 1,3 g. du céto-acétal précédent qui y est peu soluble. En ajoutant quelques gouttes d'acide sulfurique dilué et agitant, la dissolution est presque complète en quelques instants. Après 2 heures de repos, on sature la solution aqueuse avec du chlorure d'ammonium, ce qui relargue l'acétylacétone, et extrait celle-ci à l'éther ; on sèche, évapore le solvant et distille le résidu à la pression ordinaire. On obtient ainsi 0,6 g. d'acétylacétone. Eb : environ 130° ; $n_D^{17} = 1,4531$.

Combes (74) indique Eb : 139° ; $n_D^{16,7} = 1,4541$.

Avec l'acétate de semicarbazide dans le méthanol, une vive réaction se produit. En ajoutant de l'eau, le produit précipite. Par recristallisation dans l'alcool dilué, on obtient le diméthyl-3.5 carbamido-1 pyrazole, fines aiguilles blanches brillantes F : 107°-108° seul ou mélangé avec un spécimen préparé à partir d'acétyl acétone authentique ;



Chloropenténone et aniline. Chlorhydrate de phénylimino-2 phénylamino-4 pentène-3. $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{Cl}$:



On mélange une solution de chloropenténone (2 g.) dans l'alcool (5 cm³) et une solution d'aniline fraîchement distillée (2,5 g.) dans l'alcool (10 cm³). Après quelques minutes de chauffage sur le bain-marie, pour amorcer la réaction qui démarrerait d'elle seule, en attendant un peu, on abandonne pendant 2 heures. On refroidit alors à 0°, filtre les cristaux qui se sont déposés et les lave sur le filtre avec de l'alcool. Rendement 1,75 g. Après deux cristallisations dans l'al-

cool, on obtient le chlorhydrate de l'anilino-anil : aiguilles jaune très pâle. F. 215°.

Anal. : Tr. o/o : C, 70,7, 70,8; H, 7,0, 6,3; N, 9,75, 9,8; Cl, 12,35, 12,1.
 — *Calc.* pour $C_{17}H_{19}N_2Cl$: C, 71,0; H, 6,75; N, 9,8; Cl, 12,4.
 Maximum d'absorption à 345 m μ ; $\epsilon = 25\,500$.

Diméthyl-2.4 quinoléine. $C_{11}H_{11}N$. — On ajoute lentement 2 g. du corps précédent finement pulvérisé à 5 cm³ d'acide sulfurique concentré, en agitant bien. La dissolution se produit avec échauffement. De l'acide chlorhydrique se dégage abondamment, reconnaissable à son odeur, aux fumées blanches qu'il donne à l'air humide ou encore mieux avec l'ammoniac et au précipité blanc qu'il donne avec une solution de nitrate d'argent. On chauffe alors 2 heures à 140°. Après refroidissement, on verse la solution épaisse brunâtre dans de l'eau glacée et alcalinifie avec de la soude 2N. On extrait à l'éther la base qui se sépare, lave la solution étherée à l'eau, sèche et évapore l'éther. A la distillation sous pression réduite, on obtient :

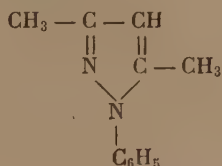
une première fraction bouillant vers 90° sous 13 mm. contenant principalement de l'aniline ;

puis, après une petite fraction intermédiaire, la diméthylquinoléine (0,6 g., 60 o/o). Eb : 135° sous 13 mm.

La littérature (6g) donne Eb : 135°-140° sous 12 mm.

Le picrate formé immédiatement dans l'alcool fut recristallisé dans le même solvant; on obtient de longs feuillets jaune vif, F : 189°-190°, seul ou mélangé avec un échantillon authentique préparé d'après *Organic Syntheses*.

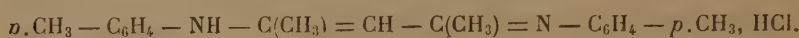
Diméthyl-3.5 phényl-1 pyrazole :



On mélange des quantités équimoléculaires de chloropenténone et de phénylhydrazine toutes deux fraîchement distillées. La réaction se produit bientôt accompagnée d'un dégagement de chaleur et de la formation d'eau. On chauffe 1 heure au bain-marie pour compléter la réaction puis, après refroidissement, on observe la prise en masse progressive du produit de la réaction. On peut alors débarrasser les cristaux de l'huile noirâtre qui les accompagne par application sur une assiette poreuse. On isole ainsi le chlorhydrate de la base, F : environ 150° (Mc Connan (70) indique F : 156° pour le produit pur).

On ajoute de la soude diluée au produit précédent et extrait la base libre à l'éther, lave la solution étherée à l'eau et sèche sur sulfate de soude. Après évaporation du solvant, on ajoute une solution alcoolique d'acide picrique. Le picrate précipite aussitôt. Après plusieurs recristallisations dans l'alcool, il fond à 99° (Mac Connan, *loc. cit.*, indique F : 103° pour le picrate du diméthyl-3.5 phényl-1 pyrazole).

Chloropenténone et paratoluidine. Chlorhydrate de p.tolyl-amino-2 p.tolylimino-4 pentène-2. $C_{19}H_{23}N_2Cl$:



On dissout 2 g. de chloropenténone et 4 g. de paratoluidine dans 20 cm³ d'alcool. Après quelques minutes, on observe un léger échauffement, puis en grattant les parois du récipient avec un agitateur, on amorce la cristallisation. Après quelques heures, on refroidit à 0° pour compléter la séparation du composé formé, rassemble les cristaux sur un filtre et les lave à l'alcool glacé. Après deux recristallisations dans l'alcool où le produit est assez soluble à la température ordinaire, on obtient des petits cristaux jaune pâle. F : 220° .

Anal. : Tr. 0/0 : C, 72,15 ; H, 7,05 ; N, 8,95. — Calc. pour $C_{19}H_{23}N_2Cl$: C, 72,5 ; H, 7,35 ; N, 8,9.

Maximum d'absorption à 350 m μ ; $\epsilon = 17\ 000$.

Titration. — Une suspension de 304 mg. (1 millimole), de ce chlorhydrate dans l'eau consomme, en présence de phénolphthaléine 19,5 cm³ de soude N/20. Un équivalent correspond à 20 cm³.

Cyclisation en triméthyl-2.4.6 quinoléine. $C_{12}H_{13}N$. — On dissout 1,5 g. du composé précédent dans 8 cm³ d'acide sulfurique concentré, ce qui provoque un notable échauffement et un dégagement de gaz chlorhydrique, puis on chauffe la solution 2 heures à 140° . On jette alors sur de la glace, alcalinifie avec de la soude 2N, extrait la base à l'éther, lave la solution étherée à l'eau et sèche. Après évaporation du solvant, on rectifie le résidu, ce qui donne les fractions suivantes toutes trois incolores :

sous 12 mm. :	1) Eb : 80° - 100° .	. .	0,2 g. environ
	2) Eb : 100° - 130° .	. .	0,4 g. »
	3) Eb : 120° - 145° .	. .	0,3 g. »

Les fractions 1 et 3 cristallisent bientôt.

Fraction 1 : on obtient des paillettes blanches fondant à 44° - 45° seules ou en mélange avec de la paratoluidine authentique (F : 44° - 45°).

Le picrate cristallise dans l'alcool en prismes jaune pâle F : 180° - 181° seul ou mélangé au picrate de paratoluidine authentique (F : 180° - 181°)

(Straus et Ackermann (71) indiquent F : 180°-181°). Cette première fraction est donc de la paratoluidine récupérée.

Fraction 3 : on obtient des aiguilles blanches qu'on recristallise dans l'alcool aqueux F : 63°. Pfützing (72) indique F : 63°-64° pour la forme hydratée de triméthyl-2.4.6 quinoléine.

Le picrate cristallise dans l'alcool en longues aiguilles jaunes F : 200°-201° (Pfützing (*loc. cit.*), indique F : 200°-201°). Cette fraction 3) est donc constituée de triméthyl-2.4.6 quinoléine.

Chlorobuténone et aniline. Chlorhydrate de phénylamino-4 phénylimino-2 butène-3. $C_{16}H_{17}N_2Cl$:



On dissout dans 25 cm³ d'alcool, 5 g. de méthyl chlorovinyl cétone et 9 g. d'aniline fraîchement distillées. Un léger dégagement de chaleur se produit et, après quelque temps, le produit de la réaction commence à cristalliser. La précipitation complète est assez longue (24 heures). Après recristallisation dans l'alcool, on obtient de petites tables jaune canari, F : 194°. Rendement environ 8-10 g.

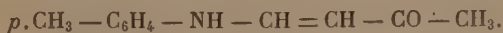
Anal. : Tr. o/o : C, 70,1 ; H, 6,5 ; N, 10,45 ; Cl, 13,3. — Calc. pour $C_{16}H_{17}N_2Cl$: C, 70,45 ; H, 6,3 ; N, 10,25 ; Cl, 13,0.

Maximum d'absorption à 370 m μ ; $\epsilon = 37\ 500$.

Cyclisation en méthyl-2 quinoléine (quinaldine). $C_{10}H_9N$. — A la manière habituelle, on chauffe 2 heures à 140° une solution de 2,3 g. du composé précédent dans 8 cm³ d'acide sulfurique concentré. En fractionnant les bases azotées, on obtient un peu d'aniline, puis 0,4 g. de quinaldine. Picrate : longues aiguilles jaunes (alcool), F : 190°-191°. La littérature indique F : 190°-191° pour le picrate et la quinaldine (Le picrate de lépidine (méthyl-4 quinoléine) fond à 207°-208°).

En chauffant directement une molécule d'aniline et une molécule de chlorobuténone dans l'acide sulfurique concentré, on n'obtient pas de quinaldine mais récupère seulement l'aniline.

Chlorobuténone et p.toluidine. p.Tolylamino-1 butène-1 one-3. $C_{11}H_{13}ON$:



On dissout dans 25 cm³ d'alcool, 5 g. de chlorobuténone et 10,3 g. de p.toluidine. La réaction est vive ; le composé formé précipite bientôt. Après quelque temps, on refroidit à 0° et filtre les cristaux. En ajoutant de l'eau au filtrat, on peut obtenir une nouvelle récolte (environ 8 g. en tout). Après quelques recristallisations dans l'alcool à 50 o/o, on obtient de très fines aiguilles soyeuses presque incolores. F : 111°-112°.

Anal. : Tr. o/o : C, 75,55, 75,55; H, 7,4, 7,45; N, 8,1, 8,05. — Calc. pour $C_{11}H_{13}ON$: C, 75,5; H, 7,5; N, 8,0.

Maximum d'absorption à 340 m μ ; $\epsilon = 22\ 000$.

Chlorobuténone et acide p.aminobenzoïque. p.Carboxyphényl-amino-1 butène-1 one-3. $C_{11}H_{11}O_3N$:



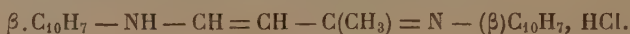
On ajoute une solution de méthyl β -chlorovinyl cétone (2,3 g.) dans 10 cm³ d'alcool à une solution chaude d'acide paraminobenzoïque (6 g.) dans l'alcool (20 cm³), l'acide paraminobenzoïque est, en effet, peu soluble dans l'alcool à froid. La réaction est vive et l'on voit se déposer des cristaux que l'on rassemble (4,0 g.). Le produit obtenu est très peu soluble dans les solvants organiques. Par recristallisation dans l'eau, on obtient de très petites aiguilles jaune clair, F : 216° (déc.).

Anal. : Tr. o/o : C, 64,35; H, 5,4; O, 23,4. — Calc. pour $C_{11}H_{11}O_3N$: C, 64,35; H, 5,95; O, 23,7.

Maximum d'absorption à 345 m μ ; $\epsilon = 35\ 000$.

Un essai de cyclisation dans les conditions habituelles ne donna que de l'acide paraminobenzoïque.

Chlorobuténone et β -naphtylamine. Chlorhydrate de β -naphtylimino-2 β -naphtylamino-4 butène-3. $C_{24}H_{21}N_2Cl$:



On ajoute 5 g. de chlorobuténone dissoute dans 10 cm³ d'alcool, à une solution chaude de β -naphtylamine (15 g.) dans 100 cm³ d'alcool (la β -naphtylamine n'étant pas très soluble dans l'alcool à froid). Après 2 jours de repos, la solution est rouge foncé. On ajoute alors de l'eau, ce qui provoque la séparation d'une huile lourde qui ne tarde pas à cristalliser par trituration. On filtre les cristaux et les lave à l'alcool dilué, F : 160°-170°. Rendement 12,5 g. Pour purifier ce produit on le dissout dans un peu d'alcool chaud et ajoute de l'éther. On obtient ainsi des paillettes jaune foncé. F : 198°.

Anal. : Tr. o/o : C, 76,7; H, 5,85; N, 7,75, 7,75. — Calc. pour $C_{24}H_{21}N_2Cl$: C, 77,3; H, 5,7; N, 7,5; Cl, 9,5.

Maximum d'absorption à 370 m μ ; $\epsilon = 31\ 500$.

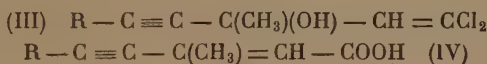
TROISIÈME PARTIE

CÉTONES β . β -DICHLOROVINYLIQUES
ET PASSAGE AUX ESTERS ACYLACÉTIQUES

Sir Ian Heilbron, Jones et Julia (34) préparèrent la méthyl β . β -dichlorovinylcétone (I) par la réaction de Friedel sur le dichloréthylène asymétrique. Ils préparèrent une série de carbinols (II) où



R était saturé ou acétylénique. Malheureusement, le réarrangement de (III) en (IV) ne se produisit pas, même en employant des conditions assez vigoureuses. Ceci était probablement dû à l'influence des atomes de chlore déjà considérée plus haut. Les carbinols considérés sont très stables :

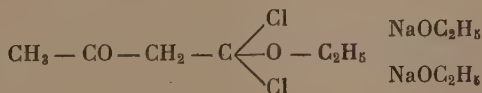


J'ai essayé de tourner cette difficulté en appliquant à ces carbinols la méthode qui, industriellement, sert à transformer le trichloréthylène en acide monochloracétique :



En faisant agir l'éthylate de sodium sur le carbinol (II, R : CH_3), j'ai bien constaté la formation de chlorure de sodium et le dégagement d'un gaz qui était peut-être du chlorure d'éthyle, mais je ne pus isoler l'acide β . β -diméthylacrylique qui aurait dû se former par déshydratation de l'hydroxy-acide intermédiaire.

Par contre, l'action de l'éthylate de sodium sur les cétones β . β -dichlorovinylques elles-mêmes, donna facilement les esters acylacétiques correspondants. Au point de vue mécanisme de la réaction, il y a probablement, en présence d'un catalyseur alcalin, addition d'alcool sur la double liaison activée par le carbonyle :



il y aurait ensuite, soit formation de chlorure de sodium et départ d'éther, soit, plus probablement, départ de chlorure d'éthyle.

Pour étudier cette réaction, j'ai donc préparé les méthyl, éthyl et phényl β . β -dichlorovinyl cétones. La première cétone permet de suivre l'influence de la substitution par du chlore en β sur les propriétés optiques des vinylcétones :

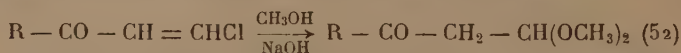
	$\lambda_{\max.}$ m μ .	$\epsilon_{\max.}$
$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH} = \text{CH}_2$ (75) . . .	210	7 000
$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH} = \text{CHCl}$ (75) . . .	228	10 000
$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH} = \text{CCl}_2$	239-242	12 000

On voit nettement l'influence auxochromique et bathochromique de la substitution par du chlore.

La préparation, aisée pour les cétones méthylée et éthylée, dut être modifiée dans le cas de la cétone phénylée à cause de l'insolubilité du complexe formé par le chlorure de benzoyle et le chlorure d'aluminium.

Les trois cétones réagirent vivement avec l'éthylate de sodium dans l'alcool et on obtint ainsi les esters acylacétiques correspondants (voir Partie expérimentale). Cette méthode de préparation des esters β -cétoniques donne un produit pur sans nécessiter de difficiles rectifications comme la méthode de Claisen qui, surtout dans le cas de la condensation de deux esters différents, donne un mélange duquel il n'est pas toujours facile d'isoler le produit désiré pur.

On peut rapprocher cette réaction de celle qui donne les acétals β -cétoniques à partir des cétones β -chlorovinylques :



PARTIE EXPÉRIMENTALE

Dichloro-1.1-éthylène. $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ (76). — La méthode suivante s'est montrée commode pour préparer rapidement au laboratoire des quantités appréciables de dichloro-1.1 éthylène sans utiliser d'auto-clave comme dans le brevet mentionné.

Un ballon de 2 litres à trois tubulures, muni d'un bon agitateur à joint de mercure et d'une colonne à distiller de 80 cm. de longueur et de section assez large, est placé dans un bain d'eau. Un bon réfrigérant descendant condensera le produit volatil formé. On place dans le ballon un lait de chaux fabriqué à partir de 100 g. de chaux vive et environ 1/2 litre d'eau et refroidit, puis 204 g. de trichloro-1.1.2 éthane. On agite vigoureusement à la température ordinaire pendant 1,5 heure puis, tout en continuant à agiter, on élève la température

du bain d'eau jusqu'à 85° et l'y maintient. Le dichloréthylène distille lentement avec un peu d'eau, l'opération dure environ 2 heures. On sépare le produit brut (125 g.), le lave à l'eau et le sèche sur chlorure de calcium en présence d'hydroquinone. On rectifie avec une bonne colonne et obtient finalement 100 g. de dichloro-1.1 éthylène, liquide incolore. Eb : 33°.

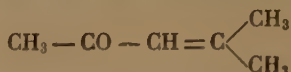
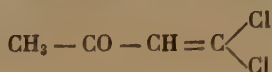
Le dichloréthylène asymétrique ou chlorure de vinylidène peut être conservé plusieurs mois en présence d'hydroquinone, de préférence à 0°. Il se forme une petite quantité de polymère blanchâtre qu'on peut séparer par simple filtration.

Méthyl β . β -dichlorovinylcétone. $C_4H_4OCl_2$ (34). — On ajoute lentement du chlorure d'aluminium finement pulvérisé (50 g.) à du chlorure d'acétyle (50 g.) refroidi dans un mélange réfrigérant et bien agité. On remplace alors le mélange réfrigérant par un bain d'eau à la température ordinaire et fait tomber goutte à goutte du chlorure de vinylidène (30 g.) (l'opération dure environ 1 heure et demie). Le mélange devient tout d'abord homogène et assez fluide, puis ensuite très visqueux vers la fin de la réaction. Après avoir agité pendant 1 heure de plus, on fait tomber peu à peu le contenu du ballon sur de la glace pilée (600 g.) en agitant bien. Une huile lourde se sépare qui, bientôt, cristallise en longues aiguilles blanches fondant à la température ordinaire. On dissout ce produit dans le tétrachlorure de carbone et extrait la solution aqueuse six fois avec le même solvant. Les solutions organiques réunies (250 cm³) après deux lavages à l'eau sont placées dans un ballon à distiller d'un litre, 250 cm³ d'eau chaude sont ajoutés et le mélange est entraîné à la vapeur. Le tétrachlorure de carbone, puis la cétone, distillent. A la fin de la distillation, le contenu du ballon est clair et presque incolore. On sépare la couche organique dans le distillat et extrait la couche aqueuse deux fois au tétrachlorure. Après lavage à l'eau, on sèche sur sulfate de soude à 0° en présence de traces d'hydroquinone et d'oxyde de magnésium. On évapore le solvant au-dessous de 30° à travers une colonne de Vigreux de 30 cm. On enlève ensuite la colonne et distille la cétone rapidement (38 g.). On rectifie aussitôt pour obtenir la méthyldichlorovinylcétone : liquide incolore d'odeur assez piquante. Eb : 55° sous 14 mm. ; $n_D^{19} = 1,4950$.

Sir Ian Heilbron, Jones et Julia (34) donnent Eb : 58° sous 15 mm. ; 45° sous 10 mm. ; $n_D^{20} = 1,4940$.

Cette cétone se conserve beaucoup mieux que la méthyl β -chlorovinylcétone. Elle ne décolore une solution de brome dans le tétrachlorure de carbone que très lentement, comme d'ailleurs son homologue supérieur $C_2H_5 - CO - CH = CCl_2$. Cela pourrait être dû à l'empêchement stérique considérable des deux atomes de chlore. J'ai

alors essayé de comparer le comportement de cette cétone à celui de l'oxyde de mésityle. On sait en effet que les groupes chlore et



méthyle ont des encombrements spatiaux très voisins; en fait, on les considère comme isostères (77).

Or l'addition de quelques gouttes d'oxyde de mésityle décolore instantanément la solution de brome. On est donc amené à conclure que la faible réactivité des dichlorovinyl cétones n'est pas due uniquement à l'empêchement stérique. Probablement, la forte attraction qu'exercent les deux atomes de chlore sur les électrons du système fait perdre à la double liaison son caractère éthylnique. Car qu'est-ce qu'une double liaison sinon un endroit, dans une molécule, où il y a des électrons relativement libres. Si ceux-ci sont presque bloqués par l'attraction exercée par les chlores, tout se passera comme si le composé était saturé.

La 2.4-dinitrophénylhydrazone cristallisa dans le benzène en prismes rouge orangé. F : 195°. Sir Ian Heilbron, Jones et Julia (*loc. cit.*) donnent F : 195°.

Ethyl β.β-dichlorovinyl cétone. C₅H₆OCl₂. — D'une façon analogue, à partir de chlorure de propionyle (100 g.), de chlorure d'aluminium (100 g.) et de dichloréthylène (75 g.), on obtient 56 g. d'éthyl β.β-dichlorovinyl cétone, liquide incolore. Eb : 68° sous 12 mm.; $n_D^{22} = 1,4900$.

Anal. : Tr. o/o : C, 38,55; H, 4,08. — Calc. pour C₅H₆OCl₂ : C, 39,25; H, 3,95.

Maximum d'absorption à 240 mμ; ε = 12 000.

La 2.4-dinitrophénylhydrazone fut obtenue aisément et cristallisa dans le benzène en prismes rouge vif. F : 154°.

Anal. : Tr. o/o : N, 16,6, 16,6. — Calc. pour C₁₁H₁₀O₄N₂Cl₂ : N, 16,8.

Maximum d'absorption à 376 mμ; ε = 31 500.

Phényl β.β-dichlorovinyl cétone. C₉H₆OCl₂. — On ajoute du chlorure d'aluminium finement pulvérisé (25 g.) à un mélange de chlorure de vinylidène (50 g.) et de chlorure de benzoyle (27,5 g.) refroidi à 0° et bien agité. On agite encore pendant 3 heures à la température ordinaire et verse la masse visqueuse sur de la glace pilée. On reprend le produit organique qui se sépare avec du chloroforme et extrait la solution aqueuse avec le même solvant. Après lavage à l'eau et séchage sur sulfate de sodium, on évapore le solvant sous pression réduite et distille rapidement la cétone sous 15 mm. (28 g.).

On refractonne aussitôt pour obtenir la phényl β . β -dichlorovinyl cétone, liquide très légèrement jaunâtre, visqueux, à odeur un peu piquante. Eb : 82° sous 0,2 mm. ; $n_D^{19} = 1,5936$.

Anal. : Tr. o/o : C, 53,2 ; H, 3,1. — Calc. pour $C_9H_6OCl_2$: C, 53,75 ; H, 3,0.

Maximum d'absorption à 264 m μ ; $\epsilon = 16\,000$.

La 2.4-dinitrophénylhydrazone fut recristallisée dans le benzène : aiguilles rouges, F : 170°-171°.

Anal. : Tr. o/o : N, 14,5. — Calc. pour $C_{15}H_{10}O_4N_4Cl_2$: N, 14,65.

Maximum d'absorption à 254 et 378 m μ ; inflexion à 268 m μ ; $\epsilon =$ respectivement 19 000, 31 500 et 17 500.

Acétylacétate d'éthyle à partir de méthyl β . β -dichlorovinyl cétone. $C_6H_{10}O_3$. — On ajoute lentement une solution de méthyl β . β -dichlorovinyl cétone (4 g.) dans l'alcool (15 cm³) à une solution de sodium (3 g.) dans l'alcool absolu (80 cm³) en refroidissant de façon à maintenir la température au-dessous de 25°. Du chlorure de sodium précipite. Après 1 heure de repos, on jette dans l'eau, acidifie avec de l'acide sulfurique 2N et extrait à l'éther. On lave la solution étherée à l'eau, sèche sur sulfate de sodium et évapore le solvant. Le résidu donne à la distillation de l'ester acétylacétique (1,5 g.) : Eb : 75°-78° (presque tout à 78°) sous 15 mm. ; $n_D^{20} = 1,4180$.

La littérature indique Eb : 74° sous 14 mm. ; $n_D^{16} = 1,4197$.

La semicarbazone fut préparée aisément et recristallisée dans l'éther anhydre : fines aiguilles blanches. F : 129° seules ou mélangées avec un échantillon authentique (78°).

Propionylacétate d'éthyle. $C_7H_{12}O_3$. — On ajoute lentement en refroidissant 20 g. d'éthyl β . β -dichlorovinyl cétone dans 50 cm³ d'alcool à une solution de sodium (6 g.) dans l'alcool absolu (150 cm³). En opérant comme précédemment, on obtient le propionylacétate d'éthyle (12 g.) : liquide incolore : Eb : 85° sous 15 mm. ; $n_D^{19} = 1,4264$.

Blaise (79) indique Eb : 91°-92° sous 17 mm.

Par action de la phénylhydrazine fraîchement distillée en proportions équimoléculaires, on obtient après recristallisation dans l'alcool aqueux des cristaux blancs. F = 99°-100°. Blaise (*loc. cit.*) indique F : 100° pour l'éthyl-3 phényl-1 pyrazolone-5.

Benzoylacétate d'éthyle. $C_{11}H_{12}O_3$. — De la même façon, à partir de phényl β . β -dichlorovinyl cétone (12 g.) et de sodium (4,5 g.) dans l'alcool (100 cm³) on obtient le benzoylacétate d'éthyle qu'on distille sous pression réduite. Huile incolore. Eb : 91°5 sous 0,1 mm. ; $n_D^{16} = 1,5368$.

Claisen (80) indique pour ce composé Eb : 147°-149° sous 12 mm. ; $n_D^{16} = 1,531$.

Par chauffage avec de la phénylhydrazine, on obtient des cristaux blancs fondant à 137°. Knorr (81) indique F : 137° pour la diphényl-1.3 pyrazolone-5.

Qu'il me soit permis d'exprimer ma reconnaissance à M. le Professeur Dupont, Directeur de l'Ecole Normale Supérieure et du Laboratoire de Chimie où ce travail a été effectué et M. le Professeur Prévoist qui a bien voulu l'examiner. Que M. Dulou, Chef de Travaux à l'Ecole Normale Supérieure, trouve, ici, l'expression de ma profonde gratitude pour la bienveillance avec laquelle il m'a fait profiter de sa grande érudition. Les étudiants et agents du Laboratoire ont droit aussi à ma reconnaissance pour l'aide amicale qu'ils m'ont apportée.

Les spectres ultra-violets ont été déterminés par Mlle Leboulch au Laboratoire du Professeur Raoul (Institut de Recherches de l'Hôpital Foch) que nous remercions bien vivement ici. Ils ont été déterminés en solution alcoolique, sauf les 2.4-dinitrophénylhydrazones qui ont été étudiées dans le chloroforme.

Nous tenons à remercier également M. Lévy, Directeur du Service de Microanalyse du Laboratoire Municipal ainsi que M. le professeur Dufraisse et M. Etienne, du Collège de France, pour les analyses.

BIBLIOGRAPHIE

1. Sir IAN HEILBRON, PEDLER LECTURE. *J. Chem. Soc.*, 1948, 386.
2. I. G. — Brev. angl., 466 891. *Chem. Zentr.*, 1938, I, 1875.
3. CORNILLOT et ALQUIER. — *C. R.*, 1935, 201, 837.
4. I. G. — Brev. all., Nelles et Bayer, 642 147, *Chem. Zentr.*, 1937, II, 2597.
5. GOUDET et SCHENKER. — *Helv.*, 1927, 10, 132.
6. FRIEDEL et LADENBURG. — *Annalen*, 1867, 142, 310.
7. HURD, MEINERT et SPENCE. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1930, 52, 1141.
8. CHAUVELIER. — *Ann. Chim.*, 1948 [12], 3, 393.
9. CATCH, ELLIOT et JONES. — *J. Chem. Soc.*, 1948, 278.
10. FAVORSKI. — *J. prakt. Chem.*, 1888 [2], 37, 252.
11. KRAPIWIN. — *Chem. Zentr.*, 1910, I, 1335.
12. JONES et McCOMBIE. — *J. Chem. Soc.*, 1943, 261.
13. HEILBRON, JONES et RAPHAËL. — *J. Chem. Soc.*, 1943, 264.
14. HEILBRON, JOHNSON, JONES et RAPHAËL. — *J. Chem. Soc.*, 1943, 265.
15. HEILBRON, JONES et RAPHAËL. — *J. Chem. Soc.*, 1943, 268.
16. HEILBRON, JONES et McCOMBIE. — *J. Chem. Soc.*, 1944, 134.
17. HEILBRON, JONES et RAPHAËL. — *J. Chem. Soc.*, 1944, 136.
18. HEILBRON, JONES et WEEDON. — *J. Chem. Soc.*, 1944, 140.
19. CYMERMAN, HEILBRON, JOHNSON et JONES. — *J. Chem. Soc.*, 1944, 141.
20. CYMERMAN, HEILBRON et JONES. — *J. Chem. Soc.*, 1944, 144.
21. HEILBRON, JONES, LACEY, McCOMBIE et RAPHAËL. — *J. Chem. Soc.*, 1945, 77.
22. HEILBRON, JONES et WEEDON. — *J. Chem. Soc.*, 1945, 81.
23. HEILBRON, JONES, McCOMBIE et WEEDON. — *J. Chem. Soc.*, 1945, 84.
24. HEILBRON, JONES, McCOMBIE et WEEDON. — *J. Chem. Soc.*, 1945, 88.
25. CYMERMAN, HEILBRON et JONES. — *J. Chem. Soc.*, 1945, 90.
26. HEILBRON, JONES et KOCH. — *J. Chem. Soc.*, 1942, 735.
27. BRAUDE et JONES. — *J. Chem. Soc.*, 1945, 498.
28. OROSHNIK et MEBANE. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, 71, 2062.
29. DIMROTH. — *Ang. Chem.*, 1939, 52, 545.
30. WOODWARD. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, 64, 72.
31. BOWDEN, HEILBRON, JONES et WEEDON. — *J. Chem. Soc.*, 1945, 39.
32. BOWDEN, BRAUDE, JONES et WEEDON. — *J. Chem. Soc.*, 1945, 45.
33. JONES et WEEDON. — *J. Chem. Soc.*, 1946, 937.
34. Sir IAN HEILBRON, JONES et JULIA. — *J. Chem. Soc.*, 1949, 1430.
35. PRÉVOST. — *Ann. Chim.*, 1928 [10], 10, 113.
36. JULIA. — *C. R.*, 1948, 227, 1374; Sir IAN HEILBRON, JONES, JULIA et WEEDON. — *J. Chem. Soc.*, 1949, 1823.
37. ARENS et van DORP. — *Recueil Trav. Chim. Pays-Bas*, 1948, 67, 973.

38. DJERASSI. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1944, **66**, 1003.
39. DUPONT et LABAUNE. — *Chem. Zentr.*, 1910, **11**, 734.
40. SUNG WOU SENG. — *Ann. Chim.*, 1924 [10], **1**, 343.
41. DELABY et ALLEGRE. — *C. R.*, 1931, **192**, 1467.
42. JACOBS, CRAMER et HANSON. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 223.
43. PANIZZI. — *Gaz. Chim. It.*, 1947, **77**, 549; *Chem. Abstr.*, 1948, **42**, 5877.
44. YOUNG et LANE. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 2051; 1938, **60**, 847.
45. BAUDRENGHIEN. — *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1922, **31**, 160.
46. LEE IRVIN SMITH et HOWARD. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1943, **65**, 165.
47. VAUGHN, VOGT et NIEUWLAND. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 2120.
48. FISCHER, ERTTEL et LEWENBERG. — *Ber.*, 1931, **64**, 30.
49. REPPE. — *Experientia*, 1949, **5**, 93.
50. BISHOP, SINCLAIR et CLAISEN. — *Annalen*, 1894, **281**, 361.
51. RUPE et ISELIN. — *Ber.*, 1916, **49**, 29.
52. NELLES. — I. G., D. R. P., 650 359, *Chem. Zentr.*, 1937, **11**, 3381.
53. YABUKOVITCH et MERKULOVA. — *J. Gen. Chem.*, 1946, **16**, 55; *Chem. Abstr.*, 1947, **41**, 91.
54. JULIA. — *C. R.*, 1949, **228**, 1807.
55. CRAIG. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 1458.
56. TAYLOR et BAKER. — *Sidgwick's Organic Chemistry of Nitrogen*. Oxford, 1937, 155.
57. CLAISEN. — *Ber.*, 1903, **36**, 3667.
58. VIGUIER. — *Ann. Chim.*, 1913 [8], **28**, 497.
59. JACQUES. — *Ann. Chim.*, 1945 [11], **20**, 322.
60. KNØVENAGEL. — *Ber.*, 1923, **56**, 2414.
61. COMBES. — *C. R.*, 1887, **106**, 142.
62. COMBES. — *Bull.*, 1888, **49**, 89.
63. ROBERTS et TURNER. — *J. Chem. Soc.*, 1927, 1832.
64. CAMPBELL. — U. S. P. 2 451 610, *Chem. Abstr.*, 1949, **43**, 1443.
65. BLAISE et MAIRE. — *C. R.*, 1907, **144**, 93.
66. BLAISE et MAIRE. — *Bull.*, 1908, **3**, 667.
67. KÖNIG. — *Ber.*, 1923, **56**, 1853.
68. PETROW. — *J. Chem. Soc.*, 1942, 693.
69. *Organic Syntheses*, vol. **28**, 49.
70. MCCONNAN. — *Ber.*, 1904, **37**, 3527.
71. STRAUS et ACKERMANN. — *Ber.*, 1910, **43**, 604.
72. PFITZINGER. — *J. prakt. Chem.*, 1888 [2], **38**, 41.
73. BOWDEN, BRAUDE et JONES. — *J. Chem. Soc.*, 1946, 945.
74. COMBES. — *Ann. Chim.*, 1887 [6], **12**, 213.
75. BOWDEN, BRAUDE et JONES. — *J. Chem. Soc.*, 1946, 948.
76. I. G. — Brev. Fr., 702 361, *Chem. Zentr.*, 1931, **11**, 1191.
77. ERLIENMEYER. — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1948, **30**, 792.
78. SATISH CHANDRA DE. — *Quart. J. Ind. Chem. Soc.*, 1926, **3**, 30; *Chem. Abstr.*, 1927, **21**, 2128.
79. BLAISE. — *C. R.*, 1901, **132**, 978.
80. CLAISEN. — *Annalen*, 1897, **291**, 67.
81. KNORR et KLOTZ. — *Ber.*, 1887, **20**, 2546.
-

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ :

Séparations par la méthode de contre-courant.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 30 octobre 1949.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

A. CHATELET.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH.

